

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL - Berlin - Dahlem, FRANZ FISCHER - Mülheim - Ruhr, W. GEILMANN - Hannover, J. A. HEDVALL - Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER - Groningen, G. JANDER-Greifswald, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC - Wien, W. KLEMM-Danzig, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Freiburg i. Br., FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK - Marburg (Lahn), R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS - Jena, A. STOCK - Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG - Göttingen, E. WEDEKIND - Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 23. Mai 1935

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
G. FREDERICK SMITH und V. R. HARDY-Illinois: Die Herstellung von wasserfreien Perchloraten des Magnesiums und der Erdalkalimetalle durch Reaktionen zwischen festen Stoffen. Mit 8 Figuren im Text. (13. Januar 1935.)	1
G. FREDERICK SMITH und E. G. KOCH-Illinois: Darstellung und Eigenschaften der Perchloratamine der Erdalkalimetalle. Mit 7 Figuren im Text. (13. Januar 1935.)	17
RAGNAR LYDÉN-Helsingfors (Finnland): Über das Verhalten des Chrom(3)-oxyds zu Alkalihalogenatlösungen. I. Das Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Bromat. (24. Februar 1935.)	28
Y. KAUKO, J. CARLBERG und V. MANTERE-Helsingfors (Finnland): Eine genaue Methode zur Bestimmung des CO ₂ -Gehaltes der Luft. Mit 2 Figuren im Text. (21. Februar 1935.)	33
M. A. PORTNOW und A. M. SCHURAWLEW-Leningrad: Die Ammoniakate der Erdalkalinitrate. Mit 2 Figuren im Text. (21. März 1935.)	45
A. SCHLEEDE, M. RICHTER und W. SCHMIDT-Leipzig: Zinkoxyd als Katalysator. Mit 7 Figuren im Text. (4. April 1935.)	49
F. SAUERWALD-Breslau: Die Oberflächenspannung geschmolzener Metalle und Legierungen. V. Die Oberflächenspannung von Fe-C-Legierungen, Hg ₅ Tl ₂ , NaHg ₂ , ihre zeitliche Veränderung bei Thallium und die Oberflächenspannung von Schlacken. Nach Versuchen von B. SCHMIDT und F. PELKA. Mit einer Figur im Text. (31. März 1935.)	84
O. HÖNIGSCHMID und H. BAUDREXLER-München: Revision des Atomgewichtes des Tellurs. III. Mitteilung. Analyse des Tellurtetrachlorides. (1. April 1935.)	91
H. BRINTZINGER, CHARNG RATANARAT und H. OSSWALD-Jena: Die Hydratation der Ionen, eine Funktion ihres elektrostatischen Potentials. Mit einer Figur im Text. (11. März 1935.)	101
H. BRINTZINGER und CHARNG RATANARAT-Jena: Zusammensetzung und Hydratation der komplexen Rhodano-Metallionen im gelösten Zustand. Mit einer Figur im Text. (11. März 1935.)	106

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- P. J. VAN DER LEE: Über den Dampfdruck des Hexachloräthans. (20. April 1935.)
- G. SPACU und L. DIMA: Beitrag zur Kenntnis von Salzen der Borfluorwasserstoffsäure mit Komplexaminen. (23. April 1935.)
- G. TAMMANN und A. RÜHENBECK: Zur Benetzbarkeit hochschmelzender Metalle durch leichtschmelzbare. (23. April 1935.)
- W. GEILMANN und FR. W. WRIGGE: Über Doppelsalze von Rheniumtrichlorid mit Rubidium- und Cäsiumchlorid. (26. April 1935.)
- R. NACKEN und R. MOSEBACH: Untersuchungen am System CaO-SiO₂-H₂O. (26. April 1935.)
- N. V. KULTASCHEFF und F. A. SANTALOW: Über Metallmembranen. (26. April 1935.)
- G. F. HÜTTIG, H. E. TSCHAKERT und H. KITTEL: Untersuchungen über den Verlauf der Zinkferritbildung aus Zinkoxyd und Eisenoxyd. (Aktive Oxyde. 89. Mitteilung.) (29. April 1935.)
- A. KUTZELNIGG: Die Fluoreszenz von Zinkoxyd - Eisenoxyd - Mischpräparaten und ihre Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung. (29. April 1935.)

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 223, Heft 1

23. Mai 1935

Die Herstellung von wasserfreien Perchloraten des Magnesiums und der Erdalkalimetalle durch Reaktionen zwischen festen Stoffen

Von G. FREDERICK SMITH und V. R. HARDY^{1) 2)}

Mit 8 Figuren im Text

Chemische Reaktionen zwischen festen Stoffen sind vielfach untersucht worden³⁾. Die meisten Versuche wurden bei Abwesenheit von Feuchtigkeit ausgeführt, und die beobachteten Vorgänge waren im wesentlichen Oberflächenreaktionen. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich durch Dissoziationen oder Platzwechselreaktionen im Kristallgitter deuten. Die Reaktionstemperaturen waren im allgemeinen hoch. Bei der theoretischen Deutung der Ergebnisse traten häufig Meinungsverschiedenheiten auf.

Die in der vorliegenden Abhandlung verfolgten Reaktionen befassen sich mit wasserfreien Stoffen bei Temperaturen unterhalb 350°. Es handelt sich jedoch nicht durchweg um wasserfreie Systeme, da Wasserdampf häufig als Reaktionsprodukt auftritt. Die erhaltenen Ergebnisse sind bedingt durch Kristallumwandlungen, in deren Folge thermische Dissoziation und chemische Verbindung eintreten. In

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ Auszug aus der Dissertation von V. R. HARDY zur Erlangung des Grades „Dr. der Philosophie“ an der Graduate School of The University of Illinois, 1932. Die Arbeit wurde vorgetragen vor der Abteilung für Anorganische und Physikalische Chemie bei der Versammlung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft in New Orleans, April 1932.

³⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. Chem. **86** (1914), 201 u. 296; Z. anorg. u. allg. Chem. **93** (1915), 313; **96** (1916), 71; **98** (1916), 47 u. 57; **104** (1918), 163; J. A. HEDVALL u. N. v. ZWEIFBERGK, Z. anorg. u. allg. Chem. **108** (1919), 119; J. A. HEDVALL u. J. HEUBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **122** (1922), 181; **128** (1923), 1; **135** (1924), 49; **136** (1924), 114; **140** (1924), 243; J. A. HEDVALL u. E. NORSTRÖM, Z. anorg. u. allg. Chem. **154** (1926), 1; J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. **162** (1927), 110; **170** (1928), 71; J. A. HEDVALL u. E. GUSTAFSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 80; J. A. HEDVALL u. W. ANDERSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 29; J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 399; Z. Elektrochem. **36** (1930), 853; **37** (1930), 130.

den meisten Fällen werden bei den Reaktionen Kohlendioxyd und Ammoniak entwickelt. Die Rolle von Platzwechselreaktionen im Gitter, deren Bedeutung nicht zu unterschätzen ist, läßt sich nur in großen Zügen angeben. Der herrschende Faktor ist die Umwandlung von rhombischem in kubisches Ammoniumperchlorat. Für die Art der untersuchten Vorgänge sind die folgenden Reaktionen typisch.

1. $\text{MgCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{ClO}_4$ (bei $25\text{--}250^\circ\text{C}$) $\longrightarrow \text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.
2. $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$ (bei $\sim 200\text{--}250^\circ\text{C}$) $\longrightarrow \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 2\text{NH}_3$.
3. NH_4ClO_4 (rhombisch) bei $241,2^\circ\text{C}$ $\longrightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_4$ (kubisch).
4. NH_4ClO_4 (kubisch) bei 242°C $\longrightarrow \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$.
5. $\text{MgCO}_3 + 2\text{HClO}_4 \longrightarrow \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.
6. $\text{MgCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{ClO}_4$ (bei $\sim 250^\circ\text{C}$) $\longrightarrow \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$.

Reaktion 6 stellt die Summe der Reaktionen 1—5 dar. Wird Reaktion 1 bei Raumtemperatur ausgeführt, so bildet sich das Hexammin von Magnesiumperchlorat, wie aus dem Dampfdruck des Ammoniaks erkennbar wird. Das Diammin hat einen viel geringeren Dampfdruck. Die Reaktion läßt sich zu 10—15% in der angegebenen Richtung durchführen, wenn man die Ausgangsstoffe bei 25° in einer Kugelmühle behandelt. Dieser Teil der Reaktion kann nicht auf Dissoziation von Ammoniumperchlorat zurückgeführt werden und ist im wesentlichen eine Platzwechselreaktion im Kristallgitter. Die Reaktion zwischen Ammoniak und wasserfreiem Magnesiumperchlorat ist stark exotherm, woraus sich der Ablauf der Reaktion 1 bei gewöhnlicher Temperatur ergibt.

Die Reaktionen 1—6 sind typisch für eine Gruppe von Reaktionen, bei denen an Stelle von Magnesium Barium, Strontium und Calcium treten. In allen Fällen sind Ammine der Perchlorate bekannt, und ihre verschiedenartige Wirkung beeinflusst die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse.

Die zunehmende technische Verwertung der wasserfreien Perchlorate, insbesondere der Perchlorate von Mg, Sr und Ba, verleihen dieser Untersuchung auch einen gewissen praktischen Wert. Die Rohmaterialien, einschließlich Ammoniumperchlorat, sind billig und leicht zugänglich. Da für die Herstellung der Perchlorate das Ammoniumsalz verwendet wird, so erübrigt sich die Darstellung von Perchlorsäure¹⁾, und das gewünschte Produkt wird in wasserfreiem Zustand erhalten, was durch elektrochemische Oxydation nicht zu

¹⁾ H. H. WILLARD, Journ. Am. chem. Soc. **34** (1912), 1480.

erreichen wäre. Für viele Zwecke, wie bei der Pyrotechnik¹⁾, dient das in der hier beschriebenen Weise erhaltene Produkt als Sauerstoffträger und zur Wärmeerzeugung.

Für die Feststellung der zweckmäßigen Bedingungen bei der Herstellung großer Mengen der Perchlorate sind Mittel erforderlich, die die schnelle Bestimmung des Verlaufes der Reaktionen erlauben. Da diese Vorgänge ausreichend exothermisch oder endothermisch ablaufen, so können sie mit Geräten untersucht werden, die das Kalorimeterprinzip verwenden. Dies ist allgemein üblich bei der Untersuchung von Reaktionen zwischen festen Stoffen. Bei den hier untersuchten Reaktionen werden Gase — Wasserdampf, CO_2 , NH_3 — entwickelt. Da vorauszusehen war, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten sich im teilweisen Vakuum vergrößern würden, und da die Größe der Geschwindigkeiten als Funktion der Änderung der Teildrucke gemessen werden kann, so mußten Geräte benutzt werden, bei denen Temperatur- und Druckänderungen gleichzeitig zu bestimmen waren. Das weiterhin beschriebene Gerät für unsere Zwecke zeigt Abweichungen von den üblichen Verfahren bei der Untersuchung von Reaktionen zwischen festen Stoffen.

Die Bedingungen, welche durch die Ermittlung der thermischen Daten und der Gasentwicklung in kleinem Maßstabe erhalten waren, wurden dann auf größere Apparate und größere Stoffmengen übertragen. Die so erhaltenen Ergebnisse dürften für die Herstellung der Produkte in großem Maßstabe anwendbar sein. Zur Deutung der in dieser Abhandlung erhaltenen Daten war eine Untersuchung der Perchloratammine erforderlich, die in einer späteren Mitteilung²⁾ besprochen wird.

Materialien

Die verwendeten Stoffe waren die üblichen chemisch-reinen Präparate. In einigen Fällen wurden diese noch besonders gereinigt, und meist wurden sie durch Analysen auf Reinheit geprüft. Für die Versuche im kleinen Maßstabe benutzte man besonders reine Stoffe.

Ammoniumperchlorat. Ein Präparat mit einer Gesamtverunreinigung von höchstens 0,5% wurde entweder ohne weiteres benutzt, oder es wurde dreimal umkristallisiert und dann bei 100° getrocknet. Die gereinigte Probe enthielt keine nichtflüchtigen Verunreinigungen und war wasserfrei.

¹⁾ H. B. FABER, Military Pyrotechnics 3P, 166, Washington Government Printing Office 1919.

²⁾ G. F. SMITH u. E. G. KOCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 17.

Magnesiumcarbonat. Ein reines Präparat enthielt Wasser als wichtigsten Nebenbestandteil. Man fand als Mittel von 4 gut übereinstimmenden Bestimmungen des MgO- und des CO₂-Gehaltes 13,56% H₂O. In allen Fällen, bei denen man die reagierenden Mengen berechnete, wurde das Wasser berücksichtigt.

Calcium-, Strontium- und Bariumcarbonat. Zwei verschiedene Arten dieser Stoffe wurden benutzt. Die reinen Proben zeigten nach Trocknung bei 250° (1–10 mm Hg) durch Bestimmung von CO₂ und Metall die folgenden Reinheitsgrade: 99,51% CaCO₃, 99,54% SrCO₃, 99,86% BaCO₃. Die Proben für die Versuche in größerem Maßstabe enthielten 98,86% CaCO₃, 99,08% SrCO₃ und 98,54% BaCO₃.

Beryllium-oxy-carbonat. Die Probe von reinem Material wurde zuerst bei 240° unter gewöhnlichem Druck und dann bei 250° unter 1–10 mm Druck getrocknet. Sie enthielt nach der Analyse 67,09% BeO, entsprechend der Formel 5BeO·2BeCO₃ (Theorie: 66,56% BeO).

Metalloxyde. Die gewöhnlichen Präparate von chemisch-reinen Oxyden des Ba, Sr, Ca und Mg wurden auf 600–800° erhitzt und ohne Analyse verwendet.

Ceroxyd. Cerooxalat mit einem Gehalt von 92% wurde durch Erhitzen auf 600–800° in Cerioxyd verwandelt.

Herstellung der Proben für die Reaktion

Gewogene Mengen der Carbonate oder Oxyde wurden mit Ammoniumperchlorat in Kugelmøhlen gemischt, die zur Hälfte mit Granitkugeln gefüllt waren; unmittelbar nach dem Mischen wurden die Behälter geschlossen und 6–24 Stunden umgewälzt. Nach 5 bis 6 Stunden waren die gemahlenen Proben gewöhnlich so fein zerteilt, daß sie einen harten Kuchen bildeten, so daß weiteres Mahlen ohne Einfluß blieb. Die so hergestellten Proben, die die Reaktionsteilnehmer in stöchiometrischen Mengen enthielten, wurden in wohlverschlossenen Flaschen in großen Exsikkatoren für weitere Verwendung aufbewahrt.

Analysenverfahren

Die Endprodukte der Reaktionen zwischen einem Metallcarbonat und Ammoniumperchlorat bestehen aus Gemischen von a) Metallperchlorat, b) Metallperchlorat-Ammin, c) Metallcarbonat, d) Ammoniumperchlorat und e) kleinen Mengen von Chlorat, Chlorid oder Hypochlorit des Metalls, die durch teilweise Zersetzung des bei der

Reaktion entstandenen Perchlorates gebildet sind. Bei Reaktionen mit Metalloxyden tritt das Oxyd an die Stelle des Carbonats, während die übrigen Bestandteile dieselben bleiben. Die Menge des im Endprodukt vorhandenen Perchloratammins ist abhängig von Temperatur und Dauer der Erhitzung sowie von der Entlüftung. Die Stabilität der Perchloratamine bei Zunahme der Temperatur und Abnahme des Druckes ändert sich gleichförmig mit dem Atomgewicht des Metalles. Die Ammine von Magnesiumperchlorat sind am beständigsten, die von Bariumperchlorat am unbeständigsten. Die Menge des unveränderten Ammoniumperchlorates hängt von den angewendeten Mengen sowie von Dauer und Temperatur der Erhitzung oberhalb des Punktes ab, bei dem Dissoziation in Ammoniak und Perchlorsäure stattfindet. Die gebildeten Perchlorate sind so beständig, daß die Entstehung von nur 0,1—0,65% sauerstoffärmerer Produkte als Perchlorat im Höchsfalle ausreichend erklärt ist.

Die Menge des gebildeten Metallperchlorates wird analytisch bestimmt aus der Gesamtmenge des Metalls, vermindert um die Menge, die als unverändertes Carbonat oder Oxyd vorhanden ist. Bei der Umrechnung von Metall auf Metallperchlorat sind die Ergebnisse bisweilen etwas zu niedrig, weil geringe Mengen der Perchloratamine (bei den Magnesiumreaktionen) vorhanden sind. Das in Form von Ammoniumperchlorat und Perchloratamin vorhandene Ammoniak wird nach KJELDAHL bestimmt. Das Kohlendioxyd ermittelt man durch Entwicklung und Absorption nach dem Verfahren von HILLEBRAND und LUNDELL¹⁾. Chlorat wurde bestimmt aus der in saurer Jodidlösung frei gemachten Jodmenge, die man mit Thiosulfat titrierte.

Beschreibung der Apparate

Das Gerät zur Untersuchung der Reaktionen durch Beobachtung der Temperatur- und Druckänderungen ist in Fig. 1 dargestellt. Das Reaktionsrohr *A* hat 15 mm äußeren Durchmesser und ist 30 cm lang. Die Probe wird in einem kleinen Platinbehälter durch einen langen Drahhaken auf den Boden des Rohres gebracht.

B ist ein Thermoelement Platin-Platinrhodium, das in Verbindung mit einem Potentiometer (LEEDS und NORTHRUP) mit Meßbereichen von 0—11 und 0—55 Millivolt zur Messung der Temperatur des Reaktionsgemisches benutzt wird. Die Drähte des Thermo-

¹⁾ HILLEBRAND u. LUNDELL, Applied Inorganic Analysis, S. 623; John Wiley and Sons Inc. New York 1929.

elementes, die in dem eingeschliffenen Glasstopfen eingeschmolzen sind, reichen bis auf den Boden des Reaktionsgefäßes, und ihre untere Lötstelle taucht in das Reaktionsgemisch im Platinbecher ein. Die Rohre *C*, *D*, *E* führen zur Pumpe, zum Manometer und an die Luft; sie besitzen alle drei einen Hahn. *F* ist ein geschlossenes mit Quecksilber gefülltes Manometer, an dessen Rückseite eine Skala befestigt ist. Es werden 2 Manometer verwendet; das eine von 20 cm Länge für geringe und das andere von 100 cm Länge für höhere Drucke.

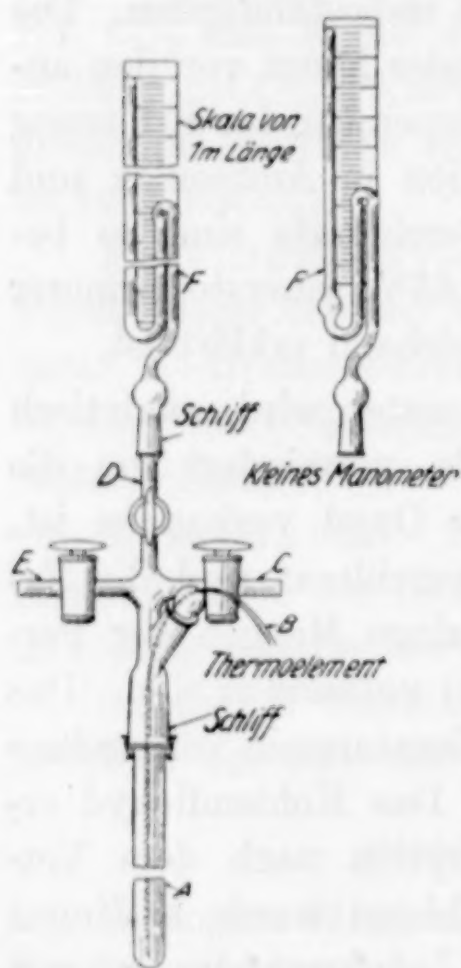


Fig. 1
Gerät zur Temperatur-
und Druckbestimmung

Das ganze Gerät ist aus Pyrexglas hergestellt, und alle Verbindungen sind vakuumdicht eingeschliffen. Wenn das Gerät nach dem Auspumpen 48 Stunden stehen blieb, zeigte sich keine meßbare Druckänderung.

Die Änderung der Manometerablesung bei diesem Apparat ist unter Vernachlässigung rein thermischer Änderungen proportional dem Gasdruck, der sich aus der entwickelten Gasmenge ergibt.

1 Millimol hat das Volumen

$$22,412 \cdot T_m \cdot 760 / 273,1 \cdot P$$

und

$$\Delta h = 22,412 \cdot T_m \cdot 10338 / 273,1 \cdot V \cdot d,$$

wo T_m = mittlere Temperatur, V = Raum des Apparates, Δh = Höhenänderung der Manometerflüssigkeit, p = Quecksilberdruck in Millimeter, d = Dichte der Manometerflüssigkeit. Eine Druckänderung des Manometers von einem Millimeter entspricht der Entwicklung von $V \cdot d \cdot M / 843 \cdot T_m$ Milligramm Gas, wenn M das Molekulargewicht des Gases bedeutet.

Nimmt man die Dichte des Quecksilbers = 13,6, die Temperatur = 550°K und als entwickeltes Gas NH_3 , sowie als Volumen des Apparates 100 ml, so entsprechen $5 \cdot 10^{-5}$ g NH_3 einem Δh von 1 mm. Wenn das Volumen des Apparates unbekannt ist, läßt es sich bestimmen durch die Dissoziation einer gewogenen Menge von reinem Perchlorat unter bestimmten Bedingungen durch die Ermittlung der Druckänderung am Manometer.

Eine kleine Korrektur des Gefäßvolumens ergibt sich aus der Änderung des Quecksilberspiegels im Manometer. Die Größe dieses Fehlers ist direkt proportional dem Beobachtungsdruck und dem

Radius des Manometerrohrs. Arbeitet man bei geringen Drucken und mit Manometern kleinen Durchmessers, so ist der Fehler zu vernachlässigen.

Das in Fig. 1 dargestellte Gerät wurde in dem Ofen von Fig. 2 erhitzt. Ein Stahlzylinder von 73 mm Durchmesser und 300 mm Länge diente als Metallbad. Er ist mit einer Bohrung *A* versehen, in die das Reaktionsgefäß eingeführt wird. Die Bohrung *A* hat einen Durchmesser von 16,5 mm und eine Länge von 170 mm, so daß das Reaktionsgefäß gerade hineinpaßt. Der Metallzylinder befindet sich in einem Tonzylinder von 6 mm Wanddicke, der ihn gerade umschließt. Zur Heizspirale wurden 8,55 m Nichromdraht mit einem Widerstand von 2,14 Ohm/m benutzt, die auf den Tonmantel aufgewickelt und mit dem üblichen Alundumzement befestigt waren. Die Heizspirale war in zwei parallel gewickelte Teile geteilt, so daß der Gesamtwiderstand 9,15 Ohm betrug, während bei 110 Volt 12 Amp. und im Maximum 1318 Watt verbraucht wurden. Mit der in Fig. 2 dargestellten Ausrüstung und unter Verwendung eines Vorschaltwiderstandes zur Verminderung des Wattverbrauches auf 1100 Watt wurde die Temperatur des Metallbades um ungefähr 8°C/Min. gesteigert.

Stahlzylinder nebst Heizwicklung werden getragen von 75 mm dicken Asbestziegeln und einer Transiteplatte, wie in Fig. 2 gezeigt ist. Zur Aufnahme des Wärmeschutzmaterials dient ein Zylinder von galvanisiertem Eisenblech *C*, dessen Durchmesser 250 mm und dessen Höhe 460 mm betragen. Der Zylinder wird mit Sil-o-cel beschickt, wie Fig. 2 zeigt. Ein abnehmbarer Deckel mit Wänden von galvanisiertem Eisenblech und Endplatten von Transite, zwischen denen Sil-o-cel gepackt ist, schließt den Ofen ab. In dem Metallbad

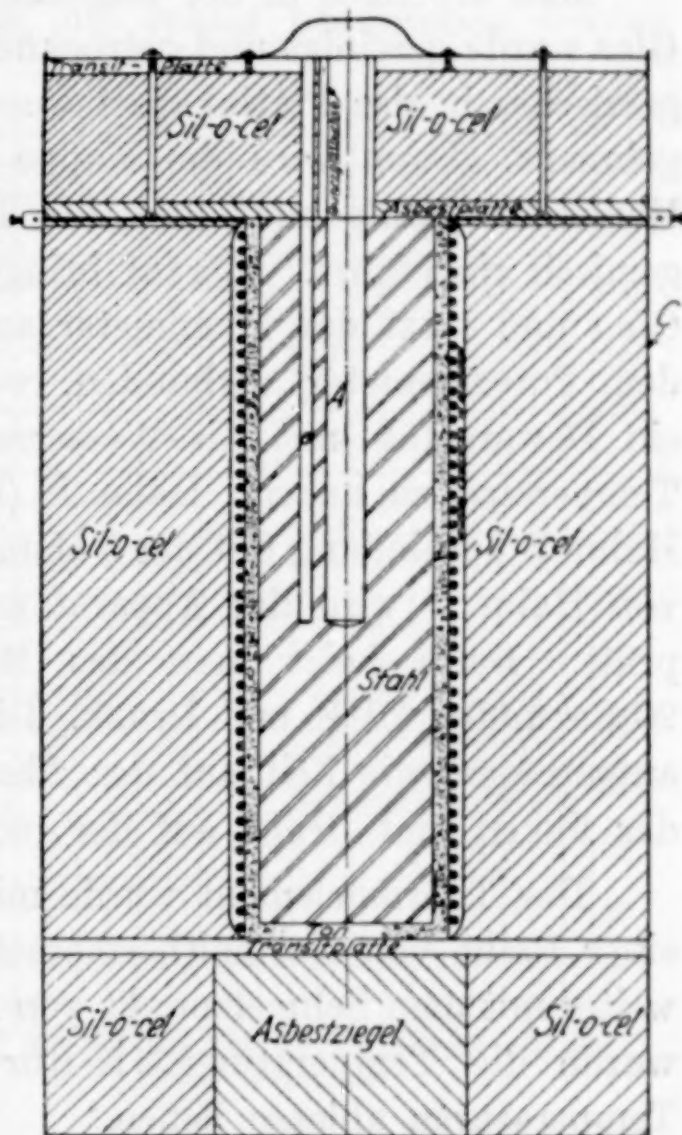


Fig. 2. Elektrischer Ofen

ist außer der Bohrung *A* zur Aufnahme des Reaktionsgefäßes noch ein kleines Loch *B* zur Einführung des Thermoelementes vorgesehen, um die Temperaturänderungen des Bades roh verfolgen zu können.

Arbeitsweise zur Ermittlung der Reaktionsdaten

Man arbeitete in der folgenden Weise: das Reaktionsgefäß aus Glas wurde gereinigt und getrocknet. Ein kleiner Teil des Reaktionsgemisches in der Platinkapsel wurde auf den Boden von *A* (Fig. 1) gebracht. Dann wird die Kappe des Reaktionsgefäßes, aber ohne Manometer, aufgesetzt und das Thermoelement in das Reaktionsgemisch eingeführt. Hierauf bringt man das Reaktionsgefäß in den Ofen und setzt das Manometer auf. Das Thermoelement wird mit dem Potentiometer verbunden, wobei man die kalten Lötstellen in ein Dewargefäß mit Eis-Wassermischung einführt, um konstante Temperatur zu haben. Hahn *E* (Fig. 1) wird geschlossen und über Hahn *C* Verbindung mit der Vakuumpumpe hergestellt. Nach Öffnen von Hahn *D* wird der Apparat ausgepumpt und auf Dichtheit geprüft. Dann heizt man das Metallbad an und bestimmt alle 20 Sekunden EMK und Druck. Die Meßergebnisse werden graphisch aufgetragen, die Zeit auf der Abszisse, EMK oder Temperatur auf der linken und Druck auf der rechten Ordinate.

Das Thermoelement wurde mit dem Schmelzpunkt von Eis mit einer Reihe von Normalthermometern in einem Ölbad bis 300° und weiter mit dem Schmelzpunkt von Zink bei 418,4° kalibriert. Hieraus wurde die Temperatur-EMK-Kurve hergestellt, aus der sich die Temperaturen ablesen ließen.

Die normale Erhitzungskurve des Ofens (Fig. 3) wurde erhalten mit einer Sandfüllung des Platintiegels bei sonst normaler Arbeitsweise. Wenn die normale Erhitzungskurve bestimmt ist, wird das Reaktionsgefäß durch Senken des Ofens freigemacht. Man nimmt den heißen Metallkern heraus und läßt ihn abkühlen, während die übrigen Teile des Ofens durch einen Luftstrom abgekühlt werden, worauf man den Apparat für weitere Versuche wieder zusammensetzen kann. Gegenüber der normalen Erhitzungskurve zeigt eine exotherme Reaktion im Reaktionsgefäß bei hinreichender Größe der Wärmetönung einen Knick der Erhitzungskurve nach der Vertikalen und eine endotherme Reaktion zeigt einen Knick nach der Horizontalen.

Ermittlung der allgemeinen Reaktion

Reaktionsverlauf unter Benutzung von thermischen und Gasdruckdaten

Das allgemeine Verhalten der untersuchten Stoffgemische in kleinem Maßstabe wurde mit dem beschriebenen Apparat ermittelt. Die so erhaltenen Daten dienen zur Festlegung der geeigneten Versuchsbedingungen bei der Untersuchung derselben Reaktionen in größerem Maßstabe, die später beschrieben werden sollen. Um Platz zu sparen, werden die erhaltenen Daten graphisch wiedergegeben. Eine kurze Besprechung der Daten und die Zusammenfassung der Ergebnisse folgen.

Es wurden Reaktionsgemische untersucht, die folgende Stoffe im stöchiometrischen Verhältnis enthielten:

1. Normale Erhitzungskurve. Bariumoxyd und Ammoniumperchlorat, Fig. 3;

2. Temperatur- und Druckdaten von Ammoniumperchlorat; Bariumcarbonat und Ammoniumperchlorat, Fig. 4;

3. Carbonate von Ca, Sr und Mg mit Ammoniumperchlorat, Fig. 5;

4. Cerioxyd und Magnesiumoxyd mit Ammoniumperchlorat, Fig. 6;

5. Strontiumoxyd und Berylliumoxycarbonat mit Ammoniumperchlorat, Fig. 7;

6. Calciumoxyd mit Ammoniumperchlorat, Fig. 8.

Bei Vergleich der normalen Zeit-Temperatur-Erhitzungskurve (Fig. 3) mit der von Ammoniumperchlorat über ein Gebiet von 1400—2800 Sekunden findet man nahe Übereinstimmung für die Werte der Temperaturerhöhung/Minute, nämlich $8,06^{\circ}$ im ersten und

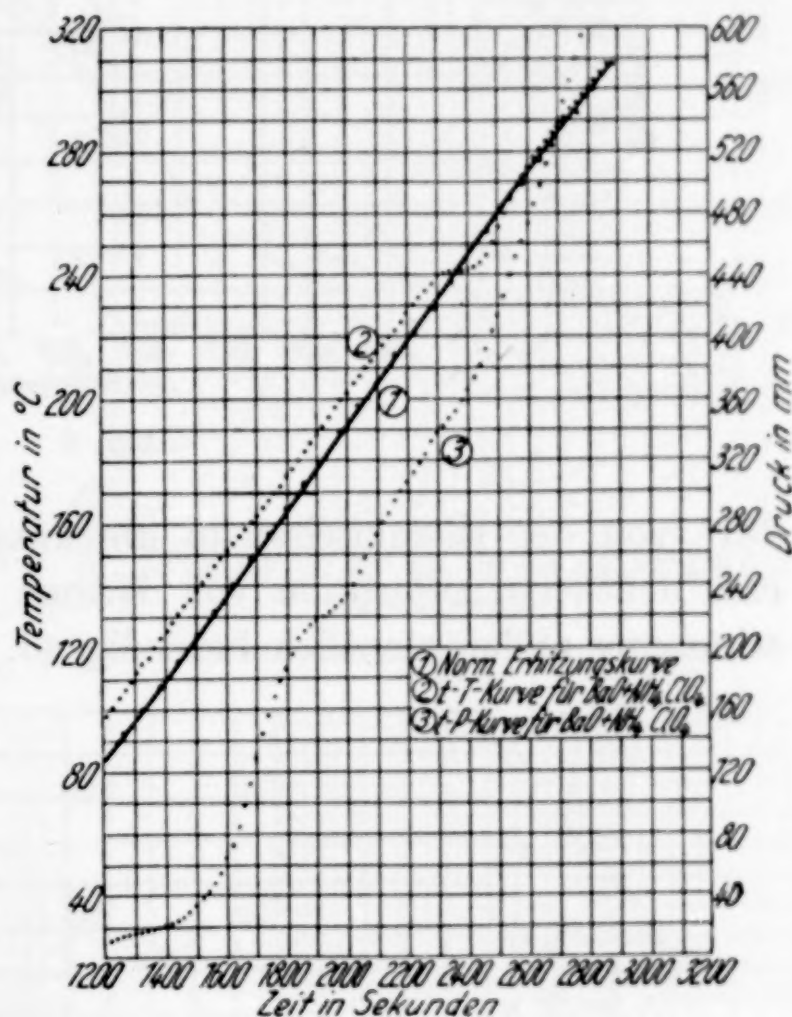


Fig. 3

8,13° im letzten Fall. Dieser Vergleich läßt den Grad der erreichbaren Gleichmäßigkeit erkennen, und da Ammoniumperchlorat¹⁾ bei

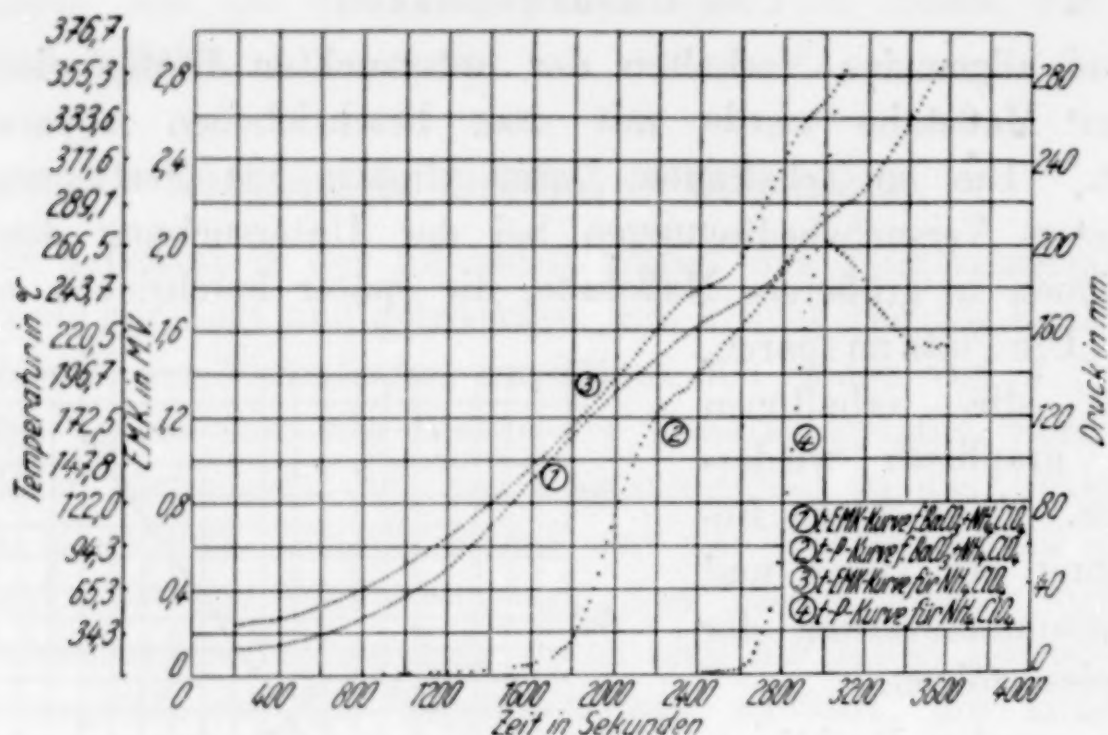


Fig. 4

241° von der rhombischen in die kubische Form übergeht, wobei eine deutliche Absorption von Wärme auftritt, so ist die Übereinstimmung außerordentlich befriedigend.

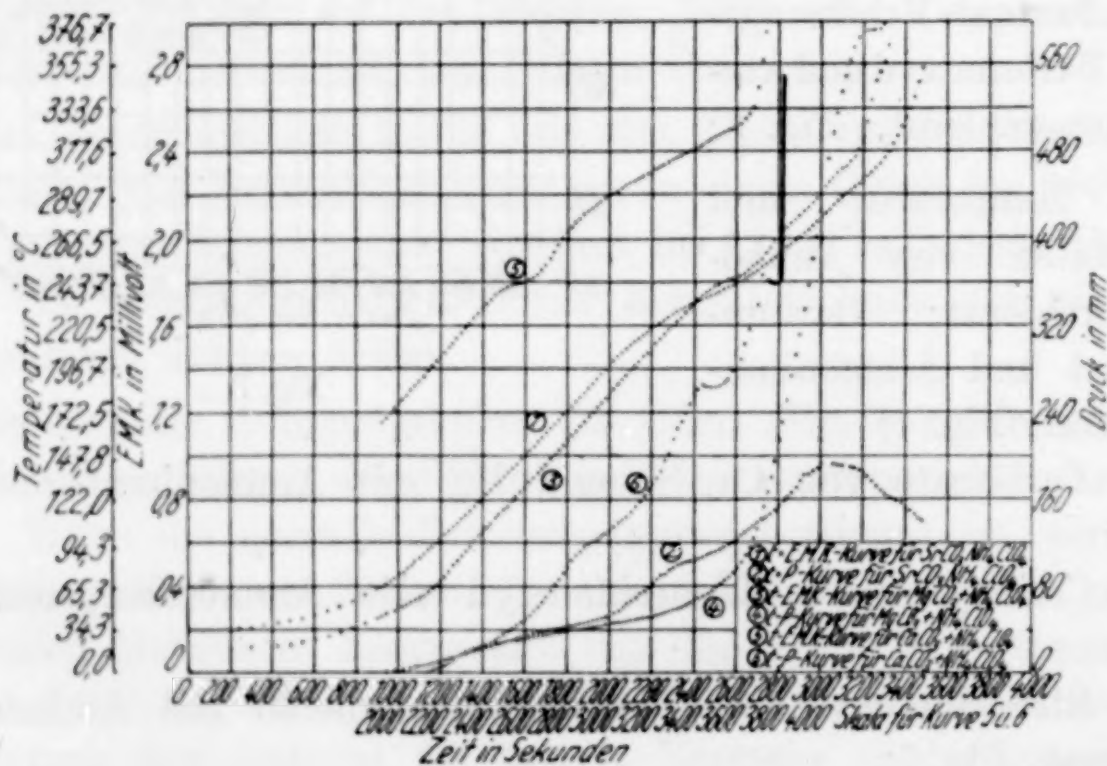


Fig. 5

Die doppelte Darstellung der Werte für die Zeit-Temperatur- und die Temperatur-Druckdaten liefert recht brauchbare Aussagen,

¹⁾ H. BRAEKKEN u. L. HARANG, Z. Kristallogr. **75** (1930), 538.

wenn mehrere Reaktionen nebeneinander verlaufen. Das kubische Ammoniumperchlorat beginnt bei $241-242^{\circ}$ zu dissoziieren und der Druck beginnt bei derselben Temperatur zu steigen. Die gleichmäßige Druckzunahme mit Steigerung der Temperatur wird dann bis zu 350° beobachtet. Die untersuchten Perchlorate der Metalle sind (mit Ausnahme von Bariumperchlorat) nicht viel über 250° beständig. Da die Umwandlung von Ammoniumperchlorat unterhalb dieser Temperatur stattfindet, und da die Perchloratamine, welche bei niedriger Temperatur gebildet werden, alle bereits

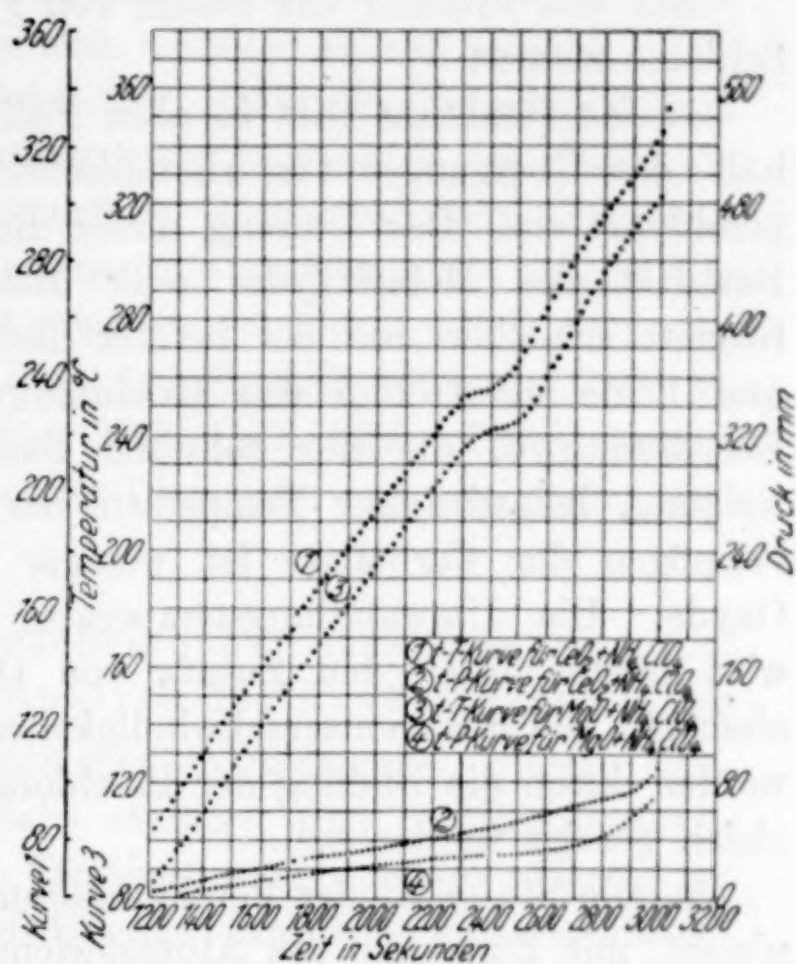


Fig. 6

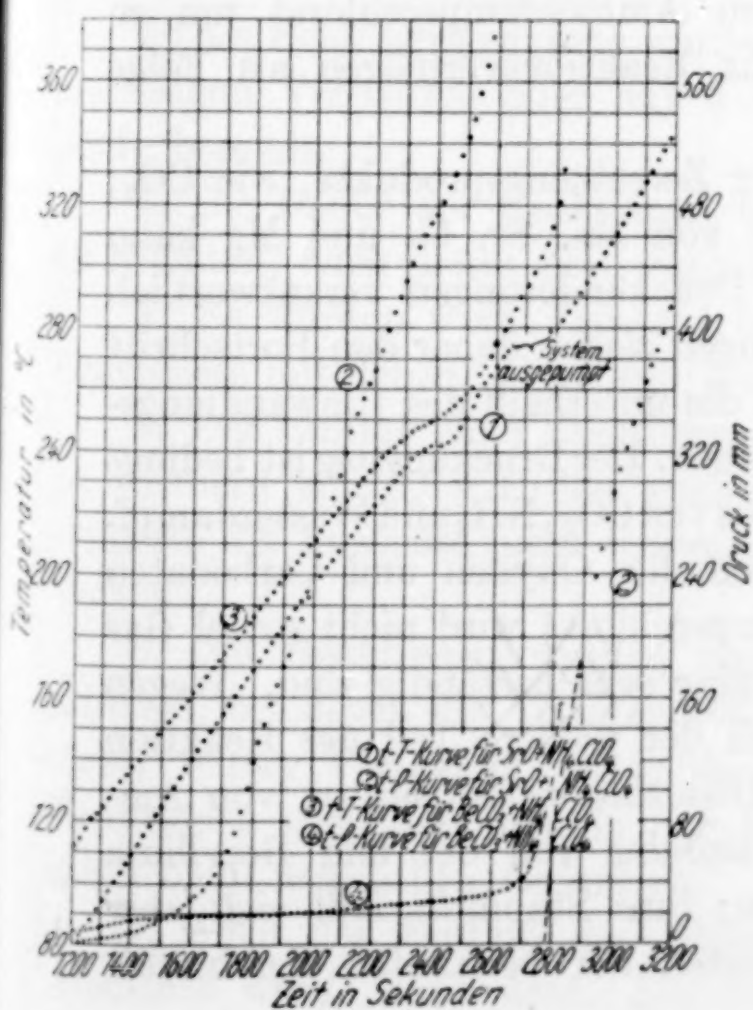


Fig. 7

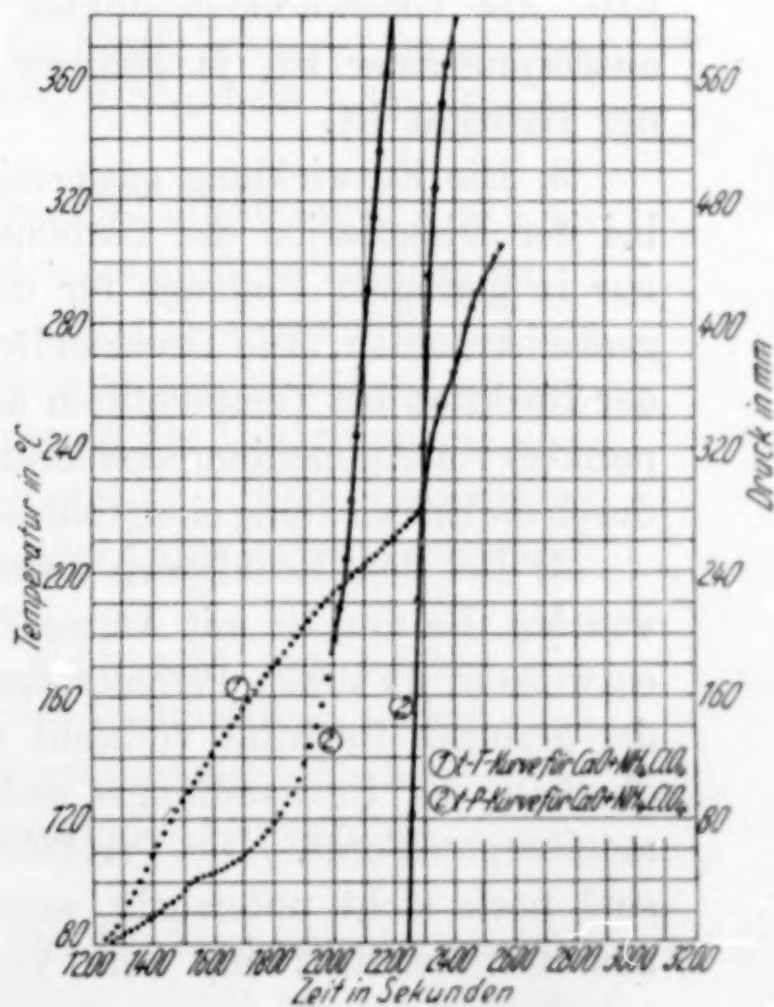


Fig. 8

bei 250° dissoziiert sind, so ergibt sich ein reichlicher Sicherheitsbereich bei der Temperaturregulierung.

Aus der Prüfung der Daten von Fig. 3—8 lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Reaktion tritt in allen Fällen bei Temperaturen unterhalb des Überganges von rhombischem in kubisches Ammoniumperchlorat ein. Der Umfang dieser Reaktion ist proportional der Basizität des Metalloxydes oder Metallcarbonates. Bariumoxyd reagiert schneller und bei tieferer Temperatur als Strontiumoxyd und beide übertreffen das Calciumoxyd. Magnesium-, Cer- und Berylliumoxyd, die nur schwach basisch sind, haben geringere Neigung, bei niedriger Temperatur zu reagieren. Das Reaktionsvermögen der Carbonate ist weniger ausgesprochen als das der Oxyde. Die Umwandlungstemperatur des Ammoniumperchlorats wird häufig durch den Zusatz von Oxyden und Carbonaten erniedrigt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der Basizität werden durch die Bildung der Perchloratamine beeinflusst, wie sogleich gezeigt werden soll.

2. Die Stabilität der Perchloratamine von Mg, Ca, Sr und Ba nimmt mit Zunahme des Atomgewichtes ab. Aus den Fig. 3—8 geht hervor, daß die Neigung zur Bildung von Perchloraten unterhalb des Umwandlungspunktes von Ammoniumperchlorat um so ausgesprochener ist, je geringer ihr Reaktionsvermögen als Folge der Basizität ist.

3. Die Entwicklung gasförmiger Zersetzungsprodukte, wie CO_2 , bei der Dissoziation der Carbonate von Ba, Sr, Ca und Mg kann nur in geringem Umfange für die Druckänderungen verantwortlich gemacht werden. Die Druckänderungen zeigen daher den Fortschritt der Reaktion bei Temperaturen an, die unterhalb des Umwandlungspunktes von Ammoniumperchlorat liegen. Der Druckanstieg ist bedingt durch die Entwicklung eines Gemisches von CO_2 , NH_3 und Wasserdampf.

4. Bei den Reaktionen zwischen den Oxyden und Carbonaten von Mg, Be und Ce mit Ammoniumperchlorat wird nicht soviel Gas entwickelt, da deren Perchloratamine sehr beständig sind. Wegen der geringen Basizität vollzieht sich der größere Teil der Reaktion oberhalb der Umwandlungs- und Dissoziationstemperatur von Ammoniumperchlorat. Die Perchloratamine von Cer und Beryllium sind noch nicht untersucht worden; ihre Stabilität läßt sich aber aus der Kenntnis und dem Verhalten der bekannten Perchloratamine voraussagen.

5. Unterhalb 300° wurden keine instabilen Reaktionsgemische gefunden. Ceriperchlorat ist bekanntlich unbeständig; bei den Versuchen wurde gefunden, daß es sich bei 340° schnell zersetzt.

6. Einen wertvollen Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten erhält man, wenn man die Temperaturen betrachtet, bei denen die Gase aus der Reaktion mit derselben Geschwindigkeit entwickelt werden. Die Temperaturen, bei denen die Änderung des Gasdruckes 18 mm/Min. für Gemische von Ammoniumperchlorat mit den Oxyden erreicht, sind die folgenden: BaO $143,5^{\circ}$, SrO 152° , CaO $171,5^{\circ}$, MgO 323° , Berylliumoxycarbonat 294° , CeO_2 325° . Diese Temperaturen wachsen mit abnehmender Basizität und steigender Beständigkeit der Ammine.

Untersuchung der beschriebenen Reaktionen in größerem Maßstab und Analyse der Reaktionsprodukte

Die in kleinem Maßstab untersuchten Reaktionen wurden nunmehr auch in größerem Maßstabe studiert, und die Endprodukte wurden nach den beschriebenen Verfahren analysiert. Die hierfür benutzten Geräte (Vakuumreaktionskammer) sind bereits beschrieben¹⁾.

Folgende Versuchsbedingungen wurden gewählt:

1. Reaktionstemperatur: $250^{\circ} \pm 5^{\circ}$.

2. Als Reaktionsgemische wurden die Stoffe entweder im stöchiometrischen Verhältnis oder mit 5—20% Überschuß jeder Komponente benutzt.

3. Die Dauer der Reaktionen betrug im allgemeinen 6, 9 oder 12 Stunden; nach dieser Zeit wurden Analysenproben entnommen.

4. Es wurden auch Versuche bei $160^{\circ} \pm 5$ ausgeführt, um die Ergebnisse mit denen bei höherer Temperatur vergleichen zu können.

5. Der Einfluß einer Zusammenpressung des Reaktionsgemisches zu Körnern von 0,3 g Größe wurde untersucht. Diese Verdichtung steigerte die Ausbeute nicht wesentlich, und hatte keinen besonderen Vorteil.

6. Die Reaktionen wurden auch untersucht mit solchen Gemischen, bei denen die Teilchengröße nur 1—10 Mikron betrug. Bei dieser feinen Verteilung waren die charakteristischen Größen der Reaktionen gegenüber den in der Kugelmühle hergestellten Präparaten nicht wesentlich verändert.

7. Auch der Einfluß der Dicke der Reaktionsschicht auf die Ausbeute wurde untersucht. Die Reaktion schritt um so schneller

¹⁾ G. F. SMITH u. V. R. HARDY, Journ. chem. Educat. 8 (1931), 548.

fort, je dünner die reagierenden Schichten waren. Demnach müßten die Reaktionen am günstigsten verlaufen in einem rotierenden Vakuumtrockenapparat. Bei dieser Untersuchung wurden durchweg Reaktionsschichten von 6—8 mm Dicke benutzt.

Die Ergebnisse der wichtigsten Versuche sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Tabelle 1

Die Reaktion zwischen Magnesiumcarbonat und Ammoniumperchlorat
Temperatur $250^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}$, Druck 1—10 mm

Reaktionsgemisch	Erhitzungs- dauer in Stunden	Gefunden $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ in %	Unveränder- tes MgCO_3 in %	Andere Be- standteile, vorwiegend NH_4ClO_4 i. %
5 % Überschuß NH_4ClO_4	6	78,0	11,3	10,6
	9	90,5	5,6	3,9
	12	95,3	—	—
	6	82,3	9,2	8,5
	9	92,2	—	—
	12	94,4	5,3	0,3
27 % Überschuß NH_4ClO_4	6	69,1	2,6	29,2
	9	75,1	1,5	24,4
	12	84,2	1,2	14,6
	6	67,0	3,5	29,6
	9	76,7	0,7	22,6
	12	77,5	1,1	21,4
10 % Überschuß MgCO_3 . .	6	83,4	4,5	12,1
	9	89,2	3,0	7,8
	12	87,1	4,4	8,5

Tabelle 2

Reaktion zwischen Strontiumcarbonat und Ammoniumperchlorat
Temperatur $250^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}$, Druck 1—10 mm

Reaktionsgemisch	Erhitzungs- dauer in Stunden	Gefunden $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ in %	Unveränder- tes SrCO_3 in %	Andere Be- standteile, vorwiegend NH_4ClO_4 i. %
Stöchiometrisch	3	16,35	34,7	49,0
	6	54,6	24,9	20,5
	9	85,2	6,25	8,6
	12	88,5	7,4	4,1
Stöchiometrisch (Körner) .	8	90,2	7,0	2,8
	12	90,6	6,9	2,5
20 % Überschuß NH_4ClO_4	12	88,2	2,8	8,9
20 % Überschuß SrCO_3 . .	12	85,7	10,2	4,1

Tabelle 3
Reaktion zwischen Bariumcarbonat und Ammoniumperchlorat
Temperatur 250° C ± 5°, Druck 1—10 mm

Reaktionsgemisch	Erhitzungs- dauer in Stunden	Gefunden Ba(ClO ₄) ₂ in %	Unveränder- tes BaCO ₃ in %	Andere Be- standteile, vorwiegend NH ₄ ClO ₄ i. %
Stöchiometrisch	6	71,1	13,1	15,8
	9	76,3	11,0	12,7
	12	76,2	11,1	12,8
10 % Überschuß NH ₄ ClO ₄	6	70,1	10,5	19,4
	9	76,0	8,0	16,0 ¹⁾
	12	74,3	8,6	17,0 ¹⁾
10 % Überschuß BaCO ₃ .	6	68,75	17,6	13,6
	9	72,6	16,3	11,2
	12	73,4	15,6	10,9

Tabelle 4
Reaktion zwischen Calciumcarbonat und Ammoniumperchlorat
Temperatur 250° C ± 5°, Druck 1—10 mm

Reaktionsgemisch	Erhit- zungs- dauer in Std.	Gefunden Ca(ClO ₄) ₂ in %	Unverän- dertes CaCO ₃ in %	Andere Bestand- teile, aus Diff. in %	Vorwiegend NH ₄ ClO ₄ n. KJELDAHL- Meth. in %
Stöchiometrisch (Pulver) .	6	16,0	30,5	53,5	—
	9	28,9	26,8	52,3	48,92
	12	18,7	28,6	52,7	46,34
10 % Überschuß NH ₄ ClO ₄	6	13,8	26,8	59,4	—
	9	16,7	26,4	56,9	—
	12	17,4	28,2	54,4	—
10 % Überschuß CaCO ₃ .	6	16,9	30,5	52,6	—
	9	17,6	32,6	49,8	—
	12	17,4	33,0	49,6	—
Stöchiometrisch (Körner).	6	17,2	30,2	52,6	—
	9	25,6	24,4	50,0	44,59
	12	28,6	29,1	42,3	41,25
Stöchiometrisch (Pulver von 1—10 Mikron) . .	6	15,6	31,2	53,2	—
	9	14,2	32,5	53,3	—

Die Durchsicht der Tabellen 1, 2, 3 und 4 läßt erkennen, daß bei Anwendung stöchiometrischer Mengen bei Magnesium- und Strontiumperchlorat befriedigende Ausbeuten zu erzielen sind. Die Ausbeute an Bariumperchlorat beträgt ungefähr 75% unter geeigneten Bedingungen; man erhält somit ein Produkt, das für manche

¹⁾ Nach KJELDAHL wurden die Werte 16,18 und 16,56 gefunden, während sich 16,0 und 17,0 aus der Differenz ergaben.

Zwecke der Feuerwerkerei geeignet ist. Die Ausbeute an Calciumperchlorat beträgt unter den günstigsten Bedingungen weniger als 30%.

Die Verwendung anderer Mengenverhältnisse bringt keine Vorteile. Einen größeren Feinheitsgrad der Teilchen zu benutzen, als in der gewöhnlichen Kugelmühle erreichbar ist, bietet keine Vorteile und kann unter Umständen schädigend wirken. Zusammenpressen des Reaktionsgemisches zu Körnern, gibt eine merkliche Steigerung der Reaktion.

Der Umfang der Reaktionen wächst mit Zunahme der Basizität des Metallcarbonats und mit der Stabilität des intermediär gebildeten Perchloratammins. Das schwach basische Magnesiumcarbonat gibt die beste Ausbeute am Perchlorat wegen der großen Stabilität seines Perchloratammins. Das stärker basische Bariumcarbonat liefert eine geringere Ausbeute, als das weniger basische Strontiumcarbonat wegen der größeren Stabilität der Strontiumperchloratammine. Calciumcarbonat gibt unbefriedigende Ausbeuten.

Eine Reihe von Versuchen, wie die in Tabelle 2, 3 und 4 geschilderten, wurden mit den Oxyden von Ba, Sr und Ca bei einer Temperatur von $160^{\circ} \pm 5$ ausgeführt. Man glaubte, daß eine Temperatur unterhalb des Umwandlungs- und Dissoziationspunktes von Ammoniumperchlorat für diese Stoffe wegen der gesteigerten Basizität ausreichen würde. Nach 6 stündiger Reaktion gaben alle diese Gemische nur sehr geringe Ausbeuten: $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$: 36,8%; $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$: 11,4%; $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$: 20,5%.

Illinois, University, Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1935.

Darstellung und Eigenschaften der Perchloratammine der Erdalkalimetalle

Von G. FREDERICK SMITH und E. G. KOCH^{1) 2)}

Mit 7 Figuren im Text

Einleitung

Obwohl die chemische Literatur über die Ammine der Metallsalze sehr groß ist, sind doch die Ammine der Metallperchlorate nur verhältnismäßig wenig untersucht. ROSCOE³⁾ beschrieb 1863 die Darstellung von Cupriperchlorat-Tetrammin. SALVADORI⁴⁾ beschäftigte sich mit den Amminen der Perchlorate von Co, Ni, Mg, Cd, Zn und Cu. EPHRAIM⁵⁾ beschrieb die Darstellung von Auriperchloratammin und Lithiumperchloratammin.

Während der letzten 30 Jahre haben sich insbesondere BONNEFOI⁶⁾, EPHRAIM⁵⁾, BILTZ und HÜTTIG⁷⁾ HÜTTIG⁸⁾, CLARK⁹⁾ u. a. mit ausgedehnten Untersuchungen von Metallsalzamminen beschäftigt, wobei hauptsächlich Metallhalogenide, die Metallperchlorate aber gar nicht berücksichtigt wurden.

Die vorliegende Untersuchung beschreibt die Darstellung der Perchloratammine von Mg, Ca, Sr und Ba, sowie eine Untersuchung

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ Auszug aus der Dissertation von E. G. KOCH zur Erlangung des Grades „Dr. der Philosophie“ bei der Graduate School of the University of Illinois, 1932. Vorgetragen in der Abteilung für Anorganische und Physikalische Chemie bei der Versammlung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft in New Orleans.

³⁾ H. E. ROSCOE, Journ. chem. Soc. **16** (1863), 82.

⁴⁾ R. SALVADORI, Gazz. chim. ital. **42**, I (1912), 458.

⁵⁾ F. EPHRAIM, Ber. **45** (1912), 1322; **46** (1913), 3103, 3742; **51** (1918), 644; **53** (1920), 548; **55** (1922), 1608.

⁶⁾ J. BONNEFOI, Compt. rend. **130** (1900), 1394; Ann. chim. phys. (7) **23** (1901), 317.

⁷⁾ W. BILTZ u. G. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **109** (1919), 111; **114** (1920), 241; **119** (1921), 115.

⁸⁾ G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **123** (1922), 31; **124** (1922), 322; **125** (1922), 269.

⁹⁾ G. L. CLARK, Am. Journ. Science (5) **7** (1924), 1.

ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Es wird die Darstellung von 10 Amminen beschrieben; ihre Zusammensetzung wird bestimmt; die Dichten werden gemessen und daraus das Molekularvolumen berechnet; ferner werden einige andere Eigenschaften, darunter auch die Löslichkeit, untersucht.

Vorversuche

Außer den Angaben von ROSCOE, SALVADORI und EPHRAIM über die verschiedenen Perchloratammine liegen noch Versuche von LINE¹⁾ über Magnesiumperchloratammine vor. Zwei Ammine sind beschrieben, nämlich $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_2$. Das letztere wurde hergestellt aus wasserfreiem Magnesiumperchlorat und wasserfreiem Ammoniak oder aus Magnesiumperchlorat-6-Hydrat und Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, Erhitzung auf 250° , Abkühlung und weitere Behandlung mit Ammoniak bis zur Erreichung des Gleichgewichtes. Das Diammin wurde aus dem Hexammin durch isotherme Zersetzung bei 168° erhalten. Der Dampfdruck des Diammins erwies sich als so niedrig, daß es möglich war, wasserfreies Magnesiumperchlorat zur gravimetrischen Bestimmung von Ammoniak zu benutzen.

Darstellung der wasserfreien und wasserhaltigen Perchlorate

Magnesiumperchlorat-6-Hydrat. Reines Magnesiumoxyd wurde in chemisch reiner, im Vakuum destillierter Perchlorsäure von 70% gelöst, wobei ein geringer Überschuß des Oxydes benutzt wurde, den man dann abfiltrierte. Nach Konzentration des Filtrates ließ man das Perchlorat kristallisieren, trennte es in der Zentrifuge von der Mutterlauge und reinigte durch zweite und dritte Kristallisation der wäßrigen Lösung.

Calciumperchlorat-4-Hydrat. Reines Calciumchlorid wurde mit Perchlorsäure von 70% in geringem Überschuß digeriert, bis aller Chlorwasserstoff vertrieben war. Man ließ das Perchlorat auskristallisieren, zentrifugierte die Kristalle ab und reinigte durch zwei Kristallisationen.

Strontiumperchlorat-4-Hydrat. Reines Strontiumnitrat wurde mit einem geringen Überschuß von Perchlorsäure digeriert, bis die Salpetersäure völlig entfernt war; die Kristalle wurden von der Lösung getrennt und zweimal umkristallisiert.

¹⁾ LINE, Diss. Columbia Univ. 1928. „Ammine des Magnesiumperchlorats“.

Bariumperchlorat-3-Hydrat wurde ebenso wie das Calciumsalz unter Verwendung von BaCl₂ hergestellt.

Wasserfreies Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumperchlorat. Diese Salze sind bis 250° beständig; sie wurden deswegen aus den beschriebenen Hydraten hergestellt in einem Vakuumtrockenofen bei 250° unter einem Druck von 1 bis 10 mm Hg.

Analyse der wasserfreien Perchlorate

Die wasserfreien Perchlorate wurden so abgewogen, daß sie keinen Wasserdampf absorbieren konnten; sie wurden in Wasser gelöst und das Magnesium als Mg-NH₄-Phosphat, das Calcium als Oxalat und das Barium als Sulfat gefällt. Strontiumperchlorat wurde durch einen geringen Überschuß an H₂SO₄ in Sulfat verwandelt und schließlich nach dem Glühen als wasserfreies Sulfat gewogen. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
Analyse der wasserfreien Perchlorate von Mg, Ca, Sr und Ba

Ana-lysiertes Salz	Gew. der Probe in g	Ge-wogener Ndschlg.	Gew. des Nieder-schlags in g	Gef. Gew. des Metalls in g	Ber. Gew. des Metalls in g	Ber. Gew. des Salzes in g	Gef. Rein-heitsgrad in %
Mg(ClO ₄) ₂	0,2602	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,1296	0,2319	0,2316	0,2598	99,85
	0,4085		0,2036	0,3641	0,3638	0,4081	99,90
	0,3622		0,1805	0,3228	0,3225	0,3618	99,90
Mittel 99,89							
Ca(ClO ₄) ₂	0,4873	CaO	0,1136	0,4057	0,4036	0,4848	99,49
	0,4205		0,0981	0,3500	0,3486	0,4188	99,60
	0,3546		0,0827	0,2952	0,2939	0,3530	99,55
Mittel 99,95							
Sr(ClO ₄) ₂	0,5231	SrSO ₄	0,3345	0,3631	0,3622	0,5218	99,75
	0,4672		0,2989	0,3243	0,3237	0,4663	99,80
	0,4001		0,2558	0,2777	0,2770	0,3990	99,73
Mittel 99,76							
Ba(ClO ₄) ₂	0,4600	BaSO ₄	0,3174	0,2721	0,2706	0,4574	99,43
	0,4975		0,3362	0,2944	0,2865	0,4845	99,74
	0,5102		0,3531	0,3019	0,3010	0,5087	99,72
Mittel 99,66							

Darstellung der Perchloratammine von Mg, Ca, Sr und Ba

Ammine bei Sättigung mit NH₃ unter 1 Atm. bei Raumtemperatur. Wasserfreie Perchlorate wurden auf flachen Schalen in einem HEMPEL'schen Vakuumexsikkator ausgebreitet. Nach dem Auspumpen ließ man trockenes Ammoniak aus einem Vorratszylinder

mit flüssigem Ammoniak eintreten. Das Gas wurde vorher gereinigt durch Ascarit (Gemisch von Asbest mit Natriumhydroxyd) und dann durch Bariumoxyd. Die Proben blieben bei gewöhnlicher Temperatur und bei ungefähr 1 Atm. liegen, bis die maximale Gewichtszunahme erreicht war.

Ammine mit der geringsten Ammoniakmenge bei gewöhnlicher Temperatur. Die in der angegebenen Weise hergestellten gesättigten Perchloratammine ließ man im Exsikkator über einer großen Menge des wasserfreien Perchlorats bei gewöhnlicher Temperatur liegen. Der Gewichtsverlust wurde von Zeit zu Zeit festgestellt, bis das Gleichgewicht erreicht war. Die erforderliche Zeit war um so größer, je geringer der Ammoniakdruck der gebildeten Perchloratammine war. Kennt man die maximale Temperatur, unterhalb welcher das niedrigste Ammin nicht mehr dissoziiert, so kann man die zur Erreichung des Gleichgewichtes erforderliche Zeit abkürzen, indem man die Reaktion etwas unterhalb dieser Temperatur vor sich gehen läßt.

Darstellung der zwischenliegenden Ammine. Das gesättigte Perchloratammin wird in einem Exsikkator über einer großen Menge des nächstniederen Ammins aufbewahrt, bis der Gewichtsverlust des gesättigten Ammins vollständig ist. Kennt man die maximale Temperatur, bei der das intermediäre Ammin beständig ist, so kann man diese Temperatur benutzen, um die Einstellung des Gleichgewichtes zu beschleunigen, wenn man einen großen Überschuß des niedrigeren Ammins verwendet. Die Perchloratammine können alle durch isotherme Zersetzung erhalten werden, wie später dargelegt wird.

Tabelle 2

Analyse der Perchloratammine von Mg, Ca, Sr und Ba

Normalitätsfaktor der Säure = 0,2009, der Base = 0,0882

Verbindung	Angew. Menge in g	Vol. HCl ml	Vol. KOH ml	Höchst- und Mindestwert in %	Mittel NH ₃ gef. in %	NH ₃ ber. in %	Nr. der Ana- lyse
Mg(NH ₃) ₆ (ClO ₄) ₂	0,2908	32,65	6,49	31,23—31,31	31,28	31,40	6
Mg(NH ₃) ₇ (ClO ₄) ₂	3,1094	—	—	—	13,38	13,23	1 ¹⁾
Ca(NH ₃) ₆ (ClO ₄) ₂	0,2021	41,51	6,57	29,75—30,04	29,88	29,94	6 ²⁾
Ca(NH ₃) ₄ (ClO ₄) ₂	0,2900	26,13	8,31	22,00—22,28	22,17	22,17	6
Ca(NH ₃) ₂ (ClO ₄) ₂	0,3457	24,81	14,07	12,23—12,41	12,36	12,47	6
Sr(NH ₃) ₇ (ClO ₄) ₂	0,3093	29,07	4,42	29,20—29,34	29,25	29,35	3
Sr(NH ₃) ₆ (ClO ₄) ₂	0,3061	26,15	3,09	26,15—26,26	26,21	26,27	6
Sr(NH ₃) ₂ (ClO ₄) ₂	0,5051	24,50	10,63	10,41—10,76	10,58	10,62	12
Ba(NH ₃) ₆ (ClO ₄) ₂	0,7964	99,59	3,53	23,25—23,35	23,30	23,29	3
Ba(NH ₃) ₂ (ClO ₄) ₂	0,5708	24,88	11,01	9,02—9,15	9,05	9,18	6

¹⁾ Gravimetrisch aus isothermer Zersetzung.²⁾ Normalität der Säure = 0,0993.

Die in der angegebenen Weise hergestellten Perchloratammine wurden analysiert durch Auflösen gewogener Mengen in einem Überschuß von Normalsalzsäure und Rücktitration mit Normalalkali unter Verwendung von Methylrot als Indikator. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Alle Analysen wurden dreimal durchgeführt, und nur das Mittel dieser Werte ist angegeben.

Isotherme Zersetzung der Perchloratammine

In Tabelle 2 sind alle Perchloratammine zusammengestellt, deren Ammoniakdruck eine Atmosphäre oder weniger bei gewöhnlicher Temperatur beträgt. (Ein Calciumperchloratammin mit $2\text{Ca} : 5\text{NH}_3$ wird durch die Daten der isothermen Zersetzung angezeigt.)

Das Gerät zur Bestimmung der isothermen Zersetzungen ist in Fig. 1 dargestellt, welche den Aufbau mit hinreichender Deutlichkeit erkennen läßt. Die Erhitzung des Reaktionsgefäßes wurde durch die Wahl einer Heizflüssigkeit von geeignetem Siedepunkt geregelt. Der Druck wurde bestimmt mit Hilfe eines geschlossenen Quecksilbermanometers und die Temperatur durch ein Anschützthermometer von kleinem Meßbereich. Alle Schliffverbindungen waren vakuumdicht, wenn man ein geeignetes Schmiermittel benutzte. Es wurde die folgende Arbeitsweise eingehalten.

Die Flüssigkeit im Dampfbad wurde zum Sieden erhitzt und dadurch das Reaktionsgefäß auf eine bestimmte konstante Temperatur gebracht, die durch den Siedepunkt der Flüssigkeit oder des azeotropischen Flüssigkeitsgemisches gegeben war. Eine gewogene Menge des zu untersuchenden Perchloratammins befand sich in einem Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen im Reaktionsgefäß. Dann wurde der Apparat entlüftet, wobei die Luft durch das Ammoniak verdrängt wurde, das bei der Dissoziation des Ammins entstand. Schließlich wurde für die gegebene Temperatur der Dissoziationsdruck bestimmt. Man entnahm die Probe aus dem Reaktionsgefäß, verschloß das Wägeglas und wog es nach dem Abkühlen.

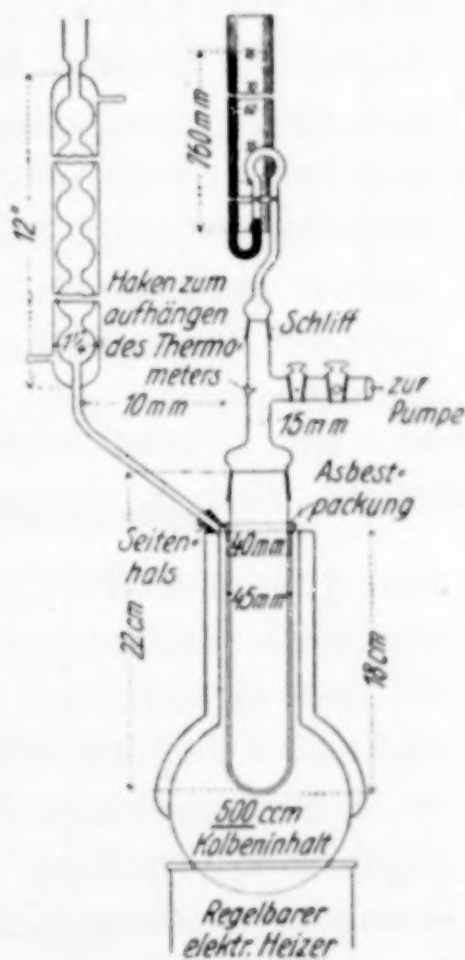


Fig. 1. Gerät zur Druckmessung bei konst. Temp.

Nachdem der Ammoniakverlust bestimmt war, wiederholte man den Vorgang, bis unter niedrigerem Druck das Gleichgewicht erreicht

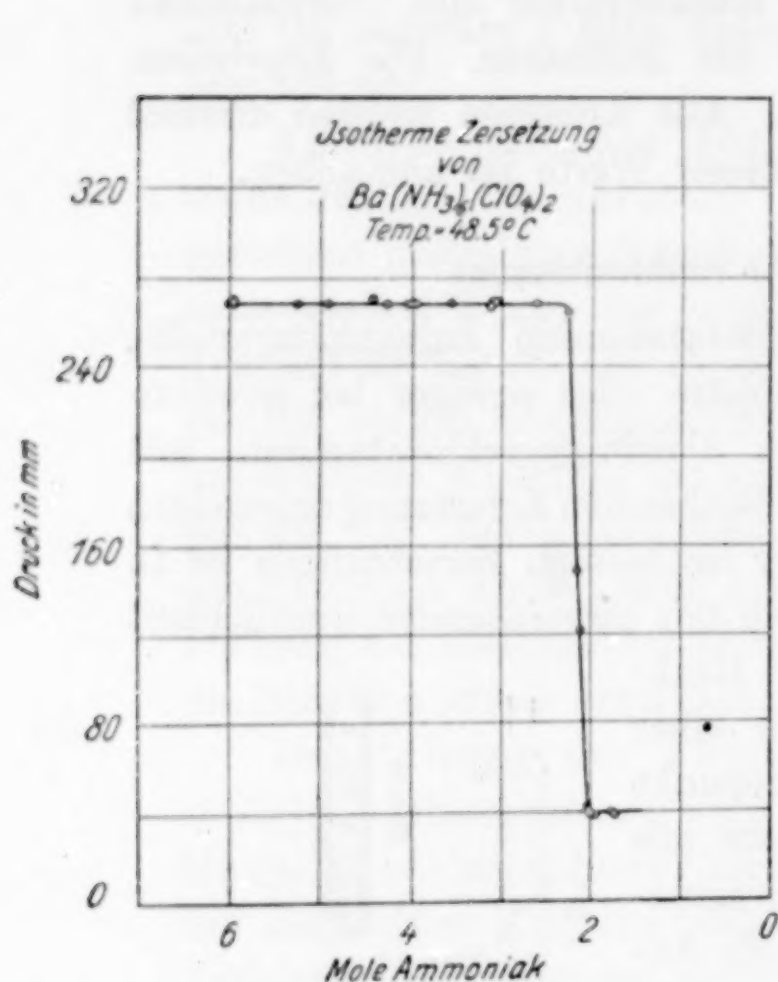


Fig. 2

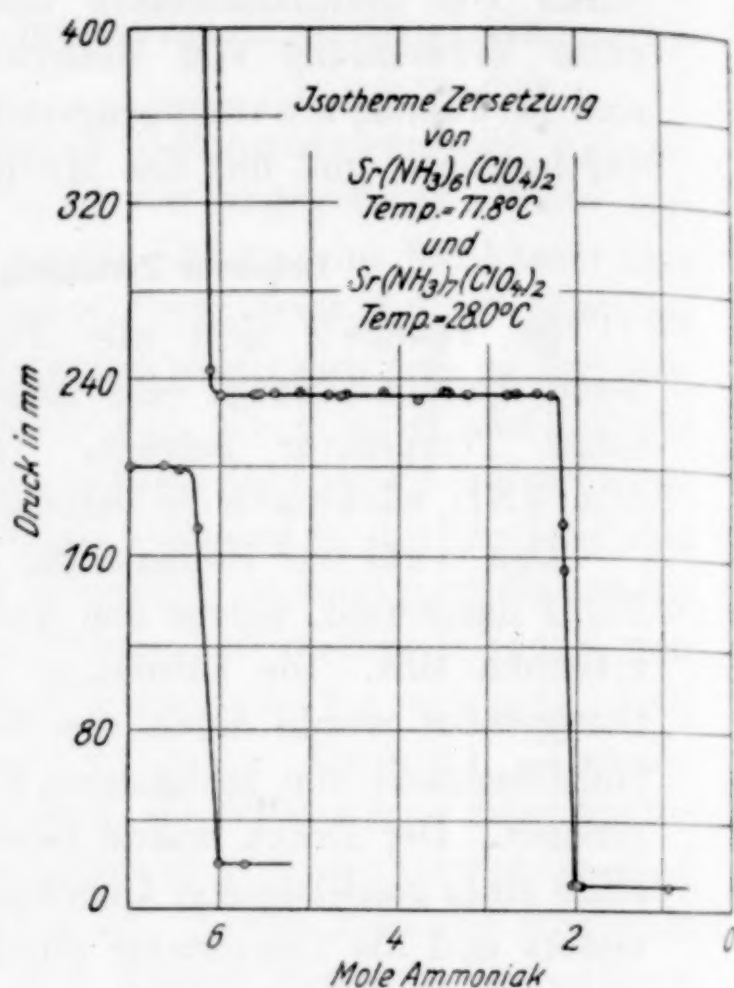


Fig. 3

war. Die Druckgleichgewichte wurden häufig in wenigen Minuten erreicht, aber in einigen Fällen auch erst nach mehreren Stunden.

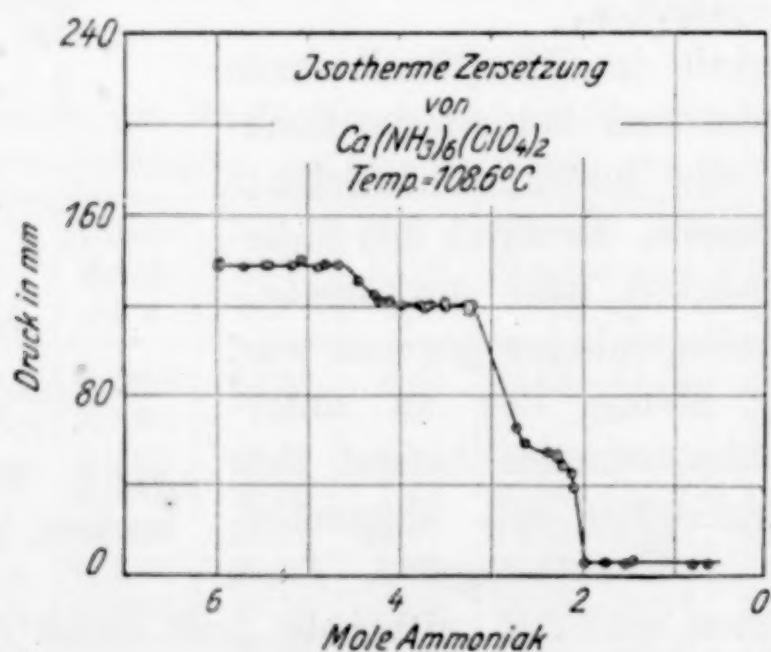


Fig. 4

Die erhaltenen Daten sind graphisch in den Fig. 2, 3 und 4 dargestellt. Die Daten für die isotherme Zersetzung von Magnesium-

perchlorathexammin findet man in Tabelle 3. Sie entsprechen den in Fig. 2, 3 und 4 graphisch dargestellten Daten, welche Mittelwerte aus 3 Versuchen sind.

Tabelle 3

Isotherme Zersetzung von Magnesiumperchlorathexammin
Temperatur 153,2° C. $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_2 = 3,9264 \text{ g}$

Druck in mm	Gefäß + Probe in g	NH ₃ in der Probe in g	NH ₃ in der Probe Mole	Druck in mm	Gefäß + Probe in g	NH ₃ in der Probe in g	NH ₃ in der Probe Mole
60,0	22,0212	1,2332	6,00	59,0	21,2609	0,4729	2,30
59,0	21,9058	1,1178	5,44	54,0	21,2338	0,4458	2,17
59,0	21,5862	0,7982	3,89	1,0	21,2042	0,4162	2,02
60,0	21,4050	0,6170	3,01				

Aus einer Prüfung der Werte von Tabelle 3 ergibt sich, daß zwischen Hexammin und Diammin keine intermediären Ammine von Magnesiumperchlorat vorhanden sind. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von LINE¹⁾. Das Fehlen weiterer Perchloratammine von Mg, Ca, Sr und Ba außer den angegebenen wurde auch dadurch sichergestellt, daß man die Ammine über einem Überschuß des nächstniederen Ammins oder des wasserfreien Salzes aufbewahrte. In keinem Falle konnten intermediäre Ammine erhalten werden. Höhere Ammine der Metallperchlorate sind wahrscheinlich bei niedriger Temperatur und bei Drucken oberhalb einer Atmosphäre beständig.

Bestimmung der Dampfdruck-Temperaturgleichgewichte

Das Gerät zur Bestimmung der Dampfdruckänderung mit steigender Temperatur sowie der zum Heizen benutzte elektrische Ofen sind in der vorhergehenden Mitteilung²⁾ beschrieben; auch die Arbeitsweise ist dort mit hinreichender Ausführlichkeit behandelt. Für den hier verfolgten Zweck sind zwei Vorsichtsmaßregeln erforderlich: 1. Anwendung einer hinreichend großen Probe, damit beim Zerfall genügende Mengen des Ausgangsammins vorhanden bleiben; 2. Regelung des Temperaturanstiegs in solcher Weise, daß die Druckgleichgewichte jenem folgen können. Die Versuchsdaten sind graphisch in Fig. 5, 6 und 7 dargestellt.

Weitere Daten für Vergleichszwecke sind in Tabelle 4 (S. 25) zusammengestellt.

¹⁾ LINE, l. c.

²⁾ G. F. SMITH u. V. R. HARDY, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 1.

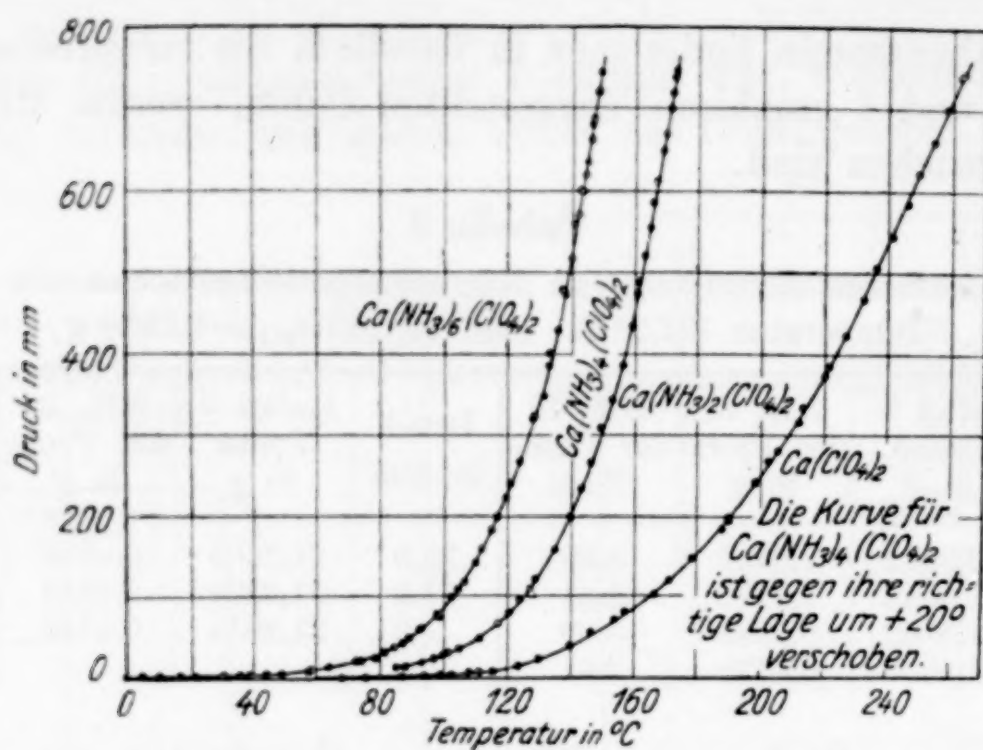


Fig. 5. Temperatur-Druckgleichgewichte der Calciumperchlorat-Ammine

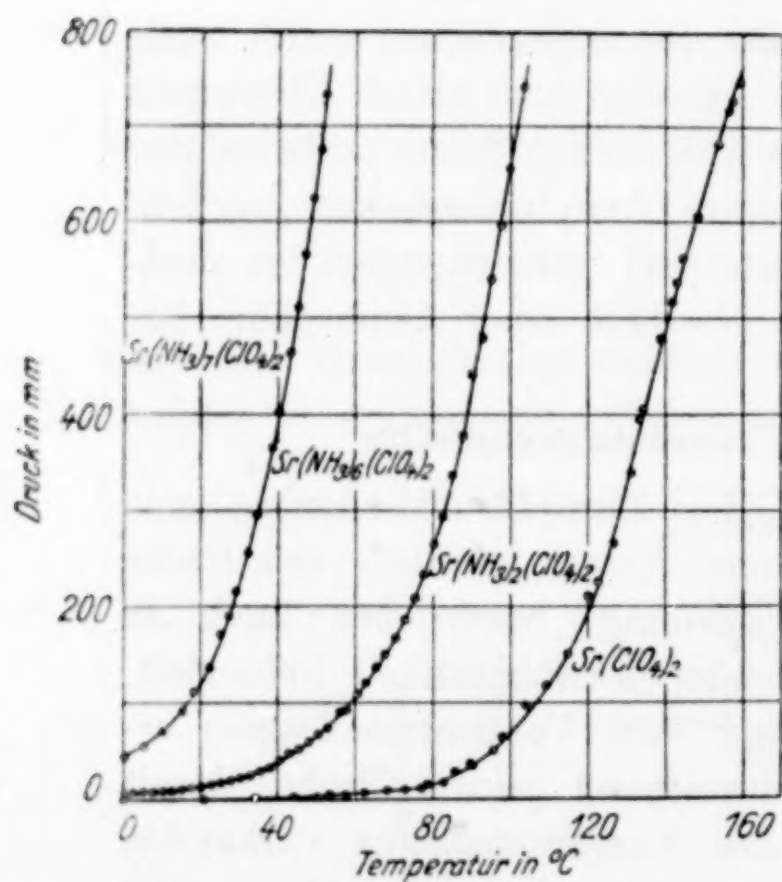


Fig. 6. Temperatur-Druckgleichgewichte der Strontiumperchlorat-Ammine

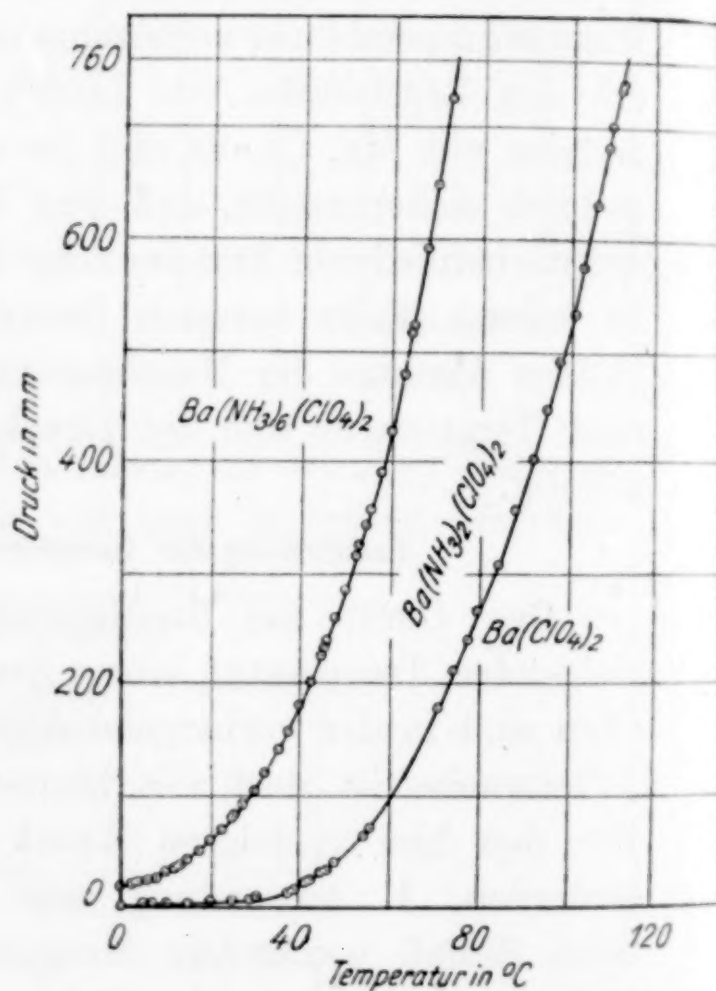


Fig. 7. Temperatur-Druckgleichgewichte der Bariumperchlorat-Ammine

Dichtebestimmungen

Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers ermittelt. Als Verdrängungsflüssigkeit benutzte man in allen Fällen Kohlenstoff-tetrachlorid; nur bei dem Hexammin und dem Tetrammin von

Tabelle 4

Vergleichende Angaben über die Dampfdrucke der Perchloratammine

Verbindung	Temperatur für $p = 100$ mm in °C	Existenzgebiet bei 760 mm in °C	Temperatur der 1. Dissoziation in °C
$\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$.	10 mm bei 260° C	227 bis Zerfall	227
$\text{Mg}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_2$.	168	bis 227	—
$\text{Ca}(\text{NH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$.	165	153 bis 264,2	~62
$\text{Sr}(\text{NH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$.	106,5	104,5 „ 160,0	~29
$\text{Ca}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$.	105,0	149,7 „ 153,0	~21
$\text{Ca}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_2$.	103,0	bis 147,7	2 mm bei 0°
$\text{Ba}(\text{NH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$.	61,0	74,2 bis 112,7	1 „ „ 0°
$\text{Sr}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_2$.	58,5	53 „ 104,5	7 „ „ 0°
$\text{Ba}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_2$.	29,0	bis 74,2	18,5 „ „ 0°
$\text{Sr}(\text{NH}_3)_7(\text{ClO}_4)_2$.	16,5	„ 53,0	45 „ „ 0°

Calciumperchlorat mußte wegen der geringen Dichte Toluol Verwendung finden. Das Kohlenstofftetrachlorid hatte nach Reinigung und Destillation einen Siedepunkt von 75—76,5° und $D_4^{25} = 1,5843$. Das Toluol hatte nach Entwässerung und fraktionierter Destillation einen Siedepunkt von 109,5—110,5° und $D_4^{25} = 0,8613$. Es wurde in jedem Falle festgestellt, daß die Perchloratammine in CCl_4 und Toluol unlöslich waren, und alle Vorsichtsmaßregeln, die beim Arbeiten mit dem Pyknometer erforderlich sind, wurden eingehalten. Die Temperatur des Thermostaten betrug $25 \pm 0,02^\circ$. In jedem Falle wurden 3—4 Bestimmungen ausgeführt. Die Ergebnisse nebst den übrigen Daten für die Berechnung der Molekularvolumina und des scheinbaren Volumens von NH_3 sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Daten für Magnesiumperchlorat sind einer Arbeit von LINE¹⁾ entnommen.

Bei der Durchsicht von Tabelle 5 findet man, daß der mittlere Wert für das Volumen von NH_3 in den Perchloratamminen 22,54 beträgt; dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Ammoniakvolumen der Ammine von CaCl_2 und BaCl_2 nach den Bestimmungen von GILLESPIE und GERRY²⁾. Die Zahl ist auch in Übereinstimmung mit den Werten von BILTZ³⁾ für die Ammine der Halogenide des zweiwertigen Kobalts, nämlich 20 für das Chlorid, 21 für das Bromid und 24 für das Jodid. Offenbar besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Stabilität und dem Volumen der Ammoniakmolekeln, die beide vom Volumen des Kations und Anions abhängen.

¹⁾ LINE, l. c.

²⁾ L. J. GILLESPIE u. H. T. GERRY, Journ. Am. chem. Soc. **53** (1931), 3962.

³⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 245.

Tabelle 5

Dichten, Molekularvolumina und scheinbare Volumina des NH_3 in den Perchloraten und Perchloratamminen von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium

Verbindung	Mol.-Gew.	Dichte 25°/4°	Mol.-Vol.	Scheinbares Vol. von NH_3
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	223,2	2,60	85,8	—
$\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$	257,3	2,053	125,3	19,8
$\text{Mg}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_2$	325,4	1,41	230,8	24,2
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	239,0	2,651	90,2	—
$\text{Ca}(\text{NH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$	273,0	2,072	131,8	20,8
$\text{Ca}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$	307,1	1,650	186,1	23,9
$\text{Ca}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_2$	341,1	1,442	236,6	24,4
$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	286,6	2,973	96,4	—
$\text{Sr}(\text{NH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$	320,6	2,403	133,4	18,5
$\text{Sr}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_2$	388,7	1,683	230,9	22,4
$\text{Sr}(\text{NH}_3)_7(\text{ClO}_4)_2$	405,7	1,608	252,4	22,3
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	336,3	3,681	91,4	—
$\text{Ba}(\text{NH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$	370,3	2,585	143,3	25,9
$\text{Ba}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_2$	438,4	1,898	231,0	23,2

Verdrängung von Wasser in den Perchlorathydraten durch Ammoniak

Die Hydrate von Magnesiumperchlorat mit 2, 4 und $6\text{H}_2\text{O}$ wurden einem trockenen Ammoniakstrom ausgesetzt; gewogene Mengen der Hydrate befanden sich dabei auf einer Unterlage von Sinterglas, die in einem besonderen Wägegefäß eingeschmolzen war; dies hatte einen Rohransatz am Boden zum Einlassen des trockenen Gases und eine aufgeschliffene Muffenkappe, durch die das feuchte Gas austreten konnte. Die gewogenen Hydratmengen wurden solange mit trockenem Ammoniak behandelt, bis das Gleichgewicht erreicht war. In dem erhaltenen Produkt bestimmte man das Ammoniak; es ergab sich, daß in allen Fällen das gesättigte Perchloratammin gebildet war.

Dieselben Versuche wurden dann mit den niedrigsten Hydraten von Calcium, Strontium und Barium ausgeführt, wobei dieselben Ergebnisse gefunden wurden. Da die höheren Hydrate eine geringere Bildungswärme haben als die niederen, so ist gesichert, daß alle Perchlorathydrate dieser Metalle in gleicher Weise bei Berührung mit trockenem Ammoniak von Atmosphärendruck in die höchsten Ammine verwandelt werden. Als Bariumperchlorathydrat mit Ammoniak behandelt wurde, trat teilweise Lösung der Probe ein; in diesem Fall wurde daher das Gleichgewicht untersucht durch Bestimmung des Wassers, das entwich, wenn Ammoniak durch das Reaktionsgemisch ging. Das feuchte Ammoniak wurde in einem gewogenen Rohr mit Bariumoxyd entwässert. Der gesamte entweichende Wasserdampf war dem im ursprünglichen Hydrat ent-

haltenen Wasser gleich. Es entstand das Perchlorathexammin. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche wurden alle drei- bis sechsmal mit denselben Ergebnissen wiederholt, wobei die größte Abweichung von der Theorie 0,2% betrug. Die einzelnen Daten werden aus Gründen der Raumersparnis nicht mitgeteilt.

Allgemeine Betrachtungen

In Übereinstimmung mit den Auffassungen von CLARK, BILTZ und EPHRAIM lassen sich die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der hier untersuchten Koordinationsverbindungen folgendermaßen angeben:

1. Die Stabilität der Ammine wächst in dem Maße, wie das Atomvolumen des Kations abnimmt.

2. Die Stabilität der Ammine wächst mit zunehmendem Volumen des Anions.

3. Das Volumen des Ammoniaks wächst mit zunehmendem Volumen des Anions.

4. Bei gleichem Volumen von Kation und Anion nimmt die Stabilität ab mit zunehmendem Volumen der Neutralmolekel.

Diese Regeln haben sich bei der Untersuchung der Perchloratammine als zutreffend erwiesen, insoweit die fraglichen Variablen untersucht worden sind.

Die Löslichkeit der hier behandelten wasserfreien Perchlorate in flüssigem Ammoniak wurde angenähert bestimmt. Die erhaltenen Werte folgen in Tabelle 6.

Tabelle 6

Halbquantitative Bestimmung der Löslichkeiten der wasserfreien Perchlorate in flüssigem Ammoniak

Hexammin des Salzes	Mole wasserfr. Perchlorat in 1000 g NH_3	Unlöslich in	Klar löslich in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	1,7	CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	—
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	2,2	CCl_4 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	2 g/100 ml.
$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	3,0	CCl_4 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	4 g/100 ml.
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	2,0	CCl_4 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	11 g/100 ml.

Alle untersuchten Perchloratammine waren löslich in Äthylalkohol, Äthylacetat und Amylacetat; es trat aber Hydrolyse ein, wobei sich unlösliche Salze oder Hydroxyde bildeten. Der Umfang der Lösungswirkung zeigt an, daß in diesen Lösungsmitteln das Ammoniak freigemacht wird, da die wasserfreien Perchlorate selbst in ihnen sehr löslich sind.

Illinois, University, Chemical Laboratories.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1935.

Über das Verhalten des Chrom(3)-oxyds zu Alkalihalogenatlösungen. I.

Das Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd—Bromat

VON RAGNAR LYDÉN

Die Überführung des in Säuren schwerlöslichen, wasserfreien geglähten Chrom(3)-oxyds in lösliche Form wird, wie bekannt, entweder durch Aufschließung mittels saurer Alkalisulfate oder durch oxydatives Schmelzen in Gegenwart von Basen bzw. Alkalicarbonaten erzielt. Daß die Auflösung des genannten schwerlöslichen Chromoxyds durch ganz einfache Mittel gelingt, soll die vorliegende Untersuchung zeigen. In den Alkalibromaten wie auch in den -chloraten verfügt man über Mittel, die ein schnelles Auflösen von Chrom(3)-oxyd gestatten, wobei dreiwertiges Chrom in die sechswertige Form übergeht. Die Auflösung wird so bewerkstelligt, daß man Chrom(3)-oxyd mit neutralen Lösungen von den genannten Alkalihalogenaten auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Freiwerden von Halogen vollzieht sich die Reaktion. Die Auflösungsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Bromat ist sehr groß, wogegen das Chlorat ziemlich langsam reagiert.

Daß Chlorsäure die Oxydation des dreiwertigen Chroms in die sechswertige Form bewirkt, ist wohl früher beobachtet worden, nämlich bei der Einwirkung von Chlorat auf Chromisulfat in salpetersaurer Lösung. Ferner ist zu erwähnen, daß SCHULZE¹⁾ nachgewiesen hat, daß Chrom(3)-oxyd von der Chloratschmelze zu Chrom(6)-oxyd oxydiert wird und daß das entstandene Chromsäureanhydrid weiter unter Chlorentwicklung in Chromat übergeht. Diese Chromatbildung ist von BELLAMY²⁾ näher untersucht worden. STORER³⁾ sowie auch GIBBS⁴⁾ haben die Beobachtung gemacht, daß die Verbindungen des dreiwertigen Chroms in siedenden Lösungen von Alkalihydroxyden

¹⁾ H. SCHULZE, Journ. prakt. Chem. [2] **21** (1880), 431.

²⁾ F. BELLAMY, Monit. scient. [4] **1** (1887), 1145.

³⁾ F. H. STORER, Proc. Am. Acad. **4** (1857/1860), 338.

⁴⁾ W. GIBBS, Am. Journ. Science [3] **5** (1872), 113; Jahresber. **1873**, 938.

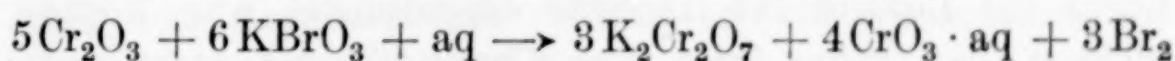
beim Hinzufügen von Brom infolge Bromatbildung zu sechswertigem Chrom oxydiert werden. Über die Einwirkung der Bromate auf dreiwertiges Chrom berichtet SMITH¹⁾, daß Chromverbindungen in saurer Lösung von Bromsäure zu sechswertigem Chrom oxydiert werden und daß diese Reaktion in Anwesenheit von Merkuriperchlorat oder Merkurisulfat in salpeter- oder überchlorsaurem Lösung ohne Bromausscheidung nach der Gleichung



verläuft. Für die Auflösung des geglühten Chrom(3)-oxyds sind aber früher keine neutralen Salzlösungen verwendet worden.

Bisher hat der Verfasser des vorliegenden Aufsatzes die Reaktion zwischen Chrom(3)-oxyd und wäßriger Kaliumbromatlösung näher untersucht. Zu diesem Zwecke wurde das Chrom(3)-oxyd aus Ammoniumbichromat durch Erhitzen dargestellt. Das auf diese Weise erhaltene Oxyd wurde weiter eine Stunde im Platintiegel in der Gebläseflamme erhitzt, um alles Wasser auszutreiben. Das zu den Versuchen benutzte Kaliumbromat war ein analysenreines Präparat, geliefert von der Firma Schering-Kahlbaum.

Schon bei ganz oberflächlichem Studium des Vorganges beobachtet man, daß die anfangs träge Reaktion in kurzem Zeitraum an Schnelligkeit zunimmt. Sie scheint autokatalytischer Art zu sein, und da der Übergang des dreiwertigen Chroms in sechswertiges ein Auftreten von Wasserstoffionen bewirkt, sind es wahrscheinlich diese, die die katalytische Wirkung ausüben. Aus den unten beschriebenen Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Oxydation des Chrom(3)-oxyds durch Kaliumbromat sich nach der Gleichung



vollzieht. Daß das in Überschuß in der Lösung auftretende Chrom(6)-oxyd eine bedeutende Wasserstoffionenkonzentration hervorruft, ist selbstverständlich.

Experimentelle Resultate

0,456 g Chrom(3)-oxyd und 0,501 g Kaliumbromat (im molaren Verhältnis 1 : 1) wurden mit 10 cm³ Wasser im Glaskolben auf dem Wasserbade erhitzt, bis die ganze Masse zur Trockne eingedunstet war. Das Reaktionsprodukt enthielt noch ungelöstes Chrom(3)-oxyd, das abfiltriert und nach dem Glühen im Porzellantiegel abgewogen wurde. Dabei erhielt man 0,0746 g. Die aufgelöste Menge des Chrom(3)-oxyds betrug also 0,3814 g. Im Filtrat konnten weder

¹⁾ G. F. SMITH, Journ. Am. Soc. 45 (1923), 1420.

Bromat noch Bromid nachgewiesen werden; die anfangs zugesetzte Menge des Kaliumbromats war also restlos verbraucht. Das molare Verhältnis der aufgelösten und zu Chrom(6)-oxyd oxydierten Chrom(3)-oxydmenge zu der Quantität des verbrauchten Kaliumbromates berechnet sich zu 5,02 : 6, woraus sich die oben angeführte Gleichung für den quantitativen Reaktionsverlauf als zutreffend zeigt.

Derselbe Versuch wurde wiederholt mit den gleichen Mengen Chrom(3)-oxyd und Kaliumbromat, welche mit 10 cm³ Wasser in einem Glaskolben auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Nach dem Eindunsten zur Trockne wurde das ungelöst gebliebene Chrom(3)-oxyd abfiltriert und nach dem Glühen im Porzellantiegel gewogen. Die Menge desselben betrug 0,0756 g. Aufgelöst waren also 0,3804 g Chrom(3)-oxyd, und da sich das Filtrat als vollkommen frei von bromhaltigen Körpern erwies, war also das anfänglich zugesetzte Kaliumbromat gänzlich verbraucht. Aus dem Versuchsergebnis läßt sich das molare Verhältnis der in Reaktion getretenen Chrom(3)-oxydmenge zu der Menge des verbrauchten Kaliumbromates zu 5,00 : 6 berechnen, was die oben angeführte Reaktionsgleichung bestätigt.

Da die bei dem Vorgang beteiligten Mengen Chrom(3)-oxyd und Kaliumbromat zueinander im molaren Verhältnis 5 : 6 standen, erschien es als zweckmäßig, die genannten Ausgangsstoffe in diesen Molzahlen entsprechenden Quantitäten aufeinander einwirken zu lassen. 0,760 g Chrom(3)-oxyd und 1,0021 g Kaliumbromat wurden im Glaskolben mit 20 cm³ Wasser auf dem Wasserbade erhitzt. Die Hauptmenge des Chrom(3)-oxyds löste sich in einigen Minuten. Nachdem die Lösung zur Trockne eingedunstet war, konnte man beobachten, daß keine Spur vom Chrom(3)-oxyd mehr vorhanden war, sondern daß die ganze Menge sich in Chrom(6)-oxyd umgewandelt hatte. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser zu 250 cm³ aufgelöst. Aus dieser Lösung wurden 20 cm³ mit Kaliumjodid und verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt, wonach das ausgeschiedene Jod maßanalytisch mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung bestimmt wurde. Bei zweimaliger Wiederholung dieser Analyse fand man, daß die aus 20 cm³ Lösung freigemachte Jodmenge 23,9 bzw. 23,95 cm³ 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung verbrauchte. Aus diesem Resultat berechnet man, daß nur die in der Lösung befindliche Chromsäure die Oxydation des Jodions bewirkt hatte, denn das durch die in 20 cm³ Lösung enthaltene Menge Chromsäure freigemachte Jod entspricht in diesem Falle theoretisch genau 24,0 cm³ 0,1 n-Natrium-

thiosulfatlösung. In der Lösung konnte übrigens Brom in keiner Form nachgewiesen werden. Da also 5 Mole Chrom(3)-oxyd mit 6 Molen Kaliumbromat in der Weise reagieren, daß das Chrom(3)-oxyd restlos in Chrom(6)-oxyd oxydiert wird unter Freiwerden des ganzen Bromgehaltes, kann man daraus schließen, daß die Auflösung des Chrom(3)-oxyds sich nach der früher angeführten Gleichung abspielt.

Da bei der Oxydation des Chrom(3)-oxyds nach der Reaktionsgleichung Chrom(6)-oxyd in einer Menge entsteht, die in der Lösung eine bedeutende Wasserstoffionenkonzentration hervorruft, wurde ein Versuch mit überschüssigem Kaliumbromat ausgeführt, um zu erfahren, wie sich das überschüssige Kaliumbromat zu der sauer reagierenden Lösung verhält. Zu diesem Zwecke wurden im Glaskolben auf dem Wasserbade 2,5053 g Kaliumbromat und 0,760 g Chrom(3)-oxyd mit 50 cm³ Wasser unter Rückfluß erhitzt. Die vollständige Auflösung des Chrom(3)-oxyds hatte in einer Stunde stattgefunden. Nach dem Abtreiben des freigemachten Broms wurde die erhaltene Lösung zu 500 cm³ verdünnt. Von der so bereiteten Lösung wurden zwei Portionen zu 25 cm³ mit Schwefeldioxyd reduziert, wonach Bromion mit Silbernitratlösung ausgefällt wurde. Die Analysen ergaben 0,0833 bzw. 0,0834 g Silberbromid. Hieraus berechnet sich der in der Lösung befindliche Rückstand von Kaliumbromat im ganzen zu 1,4834 g. Die verbrauchte Bromatmenge betrug also 1,0219 g anstatt 1,0021 g, welche Quantität sich aus der Gleichung berechnen läßt. Weiter wurden die in der Lösung vorhandenen oxydierenden Stoffe (Bromat und Chromsäure) maßanalytisch bestimmt. 25 cm³ von der Lösung wurden mit Kaliumjodid versetzt, wonach das nach dem Ansäuern mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure freigemachte Jod 41,5 cm³ 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung verbrauchte. Der Chromsäuregehalt in 25 cm³ der Lösung entspricht genau 15 cm³ Thiosulfatlösung der erwähnten Konzentration, und der Rest von 26,5 cm³ entspricht einer Menge von 0,0738 g Kaliumbromat. Der rückständige Gehalt an Kaliumbromat in der ganzen Lösung läßt sich hieraus zu 1,4760 g berechnen. Aus den analytischen Daten geht also hervor, daß wahrscheinlich die Anwesenheit der durch die gebildete Chromsäure entstandenen Wasserstoffionen die beobachtete geringe Zersetzung von Kaliumbromat (Bromsäure) hervorgerufen hatte (gravimetrisch bestimmt 0,0198 g, maßanalytisch 0,0272 g, entsprechend 0,79 bzw. 1,08% der ganzen zugesetzten Menge).

Um die bei der Oxydation von Chrom(3)-oxyd durch Kaliumbromat freigemachte Quantität Brom zu bestimmen, wurden 1,6702 g

Kaliumbromat und 0,304 g Chrom(3)-oxyd mit 25 cm³ Wasser in einem Glasrohr mit eingeschliffenem Stopfen auf dem Wasserbade erhitzt. Der Stopfen war mit einem Zu- und Ableitungsrohr versehen, so daß Luft durch die Flüssigkeit während des Verlaufes der Reaktion durchgeleitet werden konnte. Das freigemachte Brom wurde auf diese Weise quantitativ in Kaliumjodidlösung eingeleitet. Das hierbei entstandene freie Jod verbrauchte 23,8 cm³ 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung, entsprechend einer Menge von 0,1902 g Brom. Hieraus läßt sich berechnen, daß das aufgelöste Chrom(3)-oxyd sich zu dem freigemachten Brom molar wie 5 : 5,95 verhält, was eine gute Übereinstimmung mit der früher angeführten Reaktionsgleichung aufweist.

Weil die Reaktion zwischen Chrom(3)-oxyd und Kaliumbromat bei der Siedehitze des Wassers außerordentlich schnell verläuft, war anzunehmen, daß sich diese Umsetzung auch bei Zimmertemperatur mit merkbarer Geschwindigkeit abspielen würde. Diese Vermutung hat sich auch als richtig erwiesen, denn bei einem vorbereitenden Versuch, der mit 1,6702 g Kaliumbromat und 0,380 g Chrom(3)-oxyd in 15 cm³ Wasser angestellt wurde, konnte man beobachten, daß die Umsetzung unter erwähnten Bedingungen (bei 18°) ziemlich schnell verlief. Die Ausgangsstoffe nebst Wasser wurden in eine mit eingeschliffenem Stopfen versehene Glasröhre hineingebracht und unter oft wiederholtem Schütteln sich selbst überlassen. Nach 20 Stunden konnte man beobachten, daß die über dem aus unverändertem Chrom(3)-oxyd bestehenden Bodenkörper befindliche Lösung sich gelbrot gefärbt hatte und daß die Luftschicht durch Bromdampf braungefärbt war. Nach 48 Stunden war nur noch sehr wenig unverändertes Chrom(3)-oxyd übriggeblieben und in 56 Stunden war die ganze anfänglich zugesetzte Chrom(3)-oxydmenge vollständig aufgelöst.

Die Untersuchung wird vom Verfasser fortgesetzt werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-KBrO}_3\text{-aq}$, sowie den Reaktionsmechanismus der Systeme $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-KClO}_3\text{-aq}$ und $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-KJO}_4\text{-aq}$ klarzulegen.

Helsingfors (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität, den 16. Februar 1935.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Februar 1935.

Eine genaue Methode zur Bestimmung des CO₂-Gehaltes der Luft

Von Y. KAUKO, J. CARLBERG und V. MANTERE

Mit 2 Figuren im Text

Einer von den Verfassern¹⁾ hat eine Methode zur Bestimmung der Luftkohlensäure mit Hilfe von p_H-Messungen in einer Bicarbonatlösung ausgearbeitet und dabei gezeigt, daß diese Bestimmung mit einer Genauigkeit von $\pm 2,3\%$ ausgeführt werden kann. Das Berechnen des CO₂-Druckes aus den p_H-Messungen geschieht unter der Annahme der Gültigkeit des HENRY'schen Gesetzes für die Löslichkeit der gasförmigen Kohlensäure in der Bicarbonatlösung. Bei der Prüfung dieser Methode kommt der genannte Verfasser zu der Auffassung, daß es sich hier um eine Abweichung von dem HENRY'schen Gesetze handelt, welches Resultat mit den Ergebnissen von MC CLENDON²⁾ und HIGGINS und MARRIOT³⁾ in guter Übereinstimmung steht. Dagegen haben WILSON-ORCUTT und PETERSON⁴⁾ ebenso wie MAC INNES und BELCHER⁵⁾ Versuche angestellt, deren Ergebnisse mit dem HENRY'schen Gesetze im Einklange stehen. Da diese Unstimmigkeit möglicherweise mit der Ungenauigkeit der Bestimmung des CO₂-Gehaltes der Luft zusammenhängt, so haben wir einige diesbezügliche Methoden geprüft und zum Schluß eine neue Methode ausgearbeitet, die unseres Erachtens zuverlässige Werte liefert.

Durch die Arbeit von KENDALL⁶⁾ veranlaßt, haben wir viele Bestimmungen nach PETTENKOFER⁷⁾ ausgeführt. Wir haben für

¹⁾ Y. KAUKO, Zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft mit Hilfe von p_H-Messungen. Z. angew. Chemie 47 (1934), 164.

²⁾ MC CLENDON, Journ. of Biol. Chem. 30 (1917), 265.

³⁾ H. L. HIGGINS u. W. MARRIOT, Journ. Am. chem. Soc. 39 (1917), 68.

⁴⁾ P. W. WILSON-ORCUTT u. W. H. PETERSON, Determination of carbon dioxide in gas mixtures. A potentiometric method. Ind.-Engin. Chem. Anal. Ed. 4 (1932), 357.

⁵⁾ D. A. MAC INNES u. D. BELCHER, The Thermodynamic Ionization Constants of Carbonic Acid. Journ. Am. chem. Soc. 55 (1933), 2630.

⁶⁾ J. KENDALL, The specific conductivity of pure water in equilibrium with atmospheric carbon dioxide. Journ. Am. chem. Soc. 38 (1916), 1480.

⁷⁾ H. LUNDEGÅRDH, Die Nährstoffaufnahme der Pflanze. Verl. G. Fischer. Jena 1932. S. 61.

v Liter Luft a cm³ n_1 -normale Ba(OH)₂-Lösung genommen und eine Probe von b cm³ derselben mit HCl-Lösung zurücktitriert, wobei f cm³ der n_2 -normale Säurelösung verbraucht wurden. Der CO₂-Gehalt der Luft x berechnet sich mit Hilfe des Ausdruckes:

$$x = \frac{1 \cdot 12}{v} \left[\left(n_1 - f \frac{n_2}{b} \right) \right] a$$

und daraus läßt sich ableiten:

$$\frac{dx}{x} = \frac{da}{a} + \frac{\frac{dn_1}{n_1}}{1 - \frac{f}{n_1} \cdot \frac{n_2}{b}} - \frac{\frac{dn_2}{n_2}}{\frac{b}{f} \frac{n_1}{n_2} - 1} - \frac{\frac{df}{f}}{\frac{b}{f} \cdot \frac{n_1}{n_2} - 1}.$$

In unseren Versuchen haben wir z. B. folgende Werte gehabt:

$$a = 100 \text{ cm}^3; da = 0,03; f = 22,3; df = 0,02;$$

$$\frac{dn_1}{n_1} = 1,05 \cdot 10^{-3}; \frac{dn_2}{n_2} = 9,7 \cdot 10^{-4}; b = 25 \text{ cm}^3;$$

$$n_1 = 0,9503/20; n_2 = 1,0285/20.$$

Und aus diesen Werten berechnet sich:

$$x = 0,037\%$$

$$\frac{dx}{x} = 0,08.$$

Im besten Falle, unter Berücksichtigung der peinlichsten Sorgfalt, kann dieses Verhältnis auf $\frac{dx}{x} = 0,02$ hinabgedrückt werden.

Nach dieser Fehlerberechnung müßte man also den gewöhnlichen Gehalt der Luft an Kohlensäure: 0,03% mit der Genauigkeit $\pm 0,0024$ oder $\pm 0,0006\%$ bestimmen können. Die größte theoretische Genauigkeit kann bekanntlich nicht erreicht werden, wie es bereits von KENDALL l. c. auseinandergesetzt worden ist, und wie wir selbst wiederholt haben feststellen können. KENDALL l. c. erzielte die Genauigkeit $\pm 0,001\%$, und wir haben noch viel größere Abweichungen beobachten können.

Die Schwäche der PETTENKOFER'schen Methode beruht darauf, daß die Probeentnahme der Luft leicht mißlingt und daß beim Titrieren des Barytwassers die Luftkohlensäure des Laboratoriums das Resultat beeinflusst. Aus diesem Grunde hat LUNDEGÅRDH¹⁾ eine Modifikation dieser Methode ausgearbeitet, wobei er statt einer Flasche ein Gasglocke, die Glyzerin als Sperrflüssigkeit enthält, benutzt und die Berührung der Luft mit den Titrierflüssigkeiten sorg-

¹⁾ H. LUNDEGÅRDH, l. c.

fältig vermeidet. Er meint, daß er die Bestimmung der Luftkohlen-
säure mit der Genauigkeit von $\pm 1\%$ ausführen kann, so daß der
normale Kohlensäuregehalt der Luft als

$$(0,03 \pm 0,0003\%)$$

bestimmt werden könnte.

Diese von LUNDEGÅRDH modifizierte Methode ist auf ihre Ge-
nauigkeit hin nicht experimentell genauer studiert worden. Und da
die Handhabung der Apparatur recht umständlich ist, so hat LUNDE-
GÅRDH selbst eine andere Methode zur Bestimmung der Luftkohlen-
säure ausgearbeitet¹⁾.

Nach dieser Methode wird die Luftprobe durch Aufziehen eines
Gummistempels entnommen. Die Gasprobe und ein mit Luft gefülltes
Gefäß befinden sich in demselben Thermostaten, die beiden Gase
werden auf gleichen Druck eingestellt und ein Petroleummonometer
zwischen den beiden eingeschaltet. Wenn jetzt die Kohlensäure der
Luftprobe in Lauge absorbiert wird, so sinkt der Druck. Dieser wird
durch Aufheben der Hg-Oberfläche in einer Kapillare auf den ur-
sprünglichen Wert hinaufgebracht und das durch Quecksilber ver-
drängte Volumen gibt das Volumen der absorbierten Kohlensäure an.
Die Bestimmung der Luftkohlenensäure soll mit der Genauigkeit von
 $\pm 5\%$ erfolgen.

Wenn das Volum der Gasprobe mit v_0 und dasjenige von der
Kohlensäure mit v bezeichnet wird, so haben wir:

$$x = \frac{v}{v_0} 100,$$

wenn x den CO₂-Gehalt in Prozenten angibt. Und somit

$$\frac{dx}{x} = \frac{dv}{v} - \frac{dv_0}{v_0}.$$

Nach LUNDEGÅRDH erfolgt die Bestimmung von v_0 mit sehr großer
Genauigkeit und da v mit der Genauigkeit $\pm 10^{-2}$ auf 2 cm³ oder
 $\pm 10^{-3}$ auf 0,5 cm³ abgelesen werden kann, so ist $\frac{dv}{v} \sim \pm 5 \cdot 10^{-2}$,
so daß auch

$$\frac{dx}{x} \sim \pm 5 \cdot 10^{-2}$$

sein soll.

¹⁾ H. LUNDEGÅRDH, Ein Apparat für volumetrische Kohlensäureanalyse
nach einem neuen Prinzip. Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B, 9 (1927), Nr. 46.

Diese Art der Messungen ist allerdings sehr von den eventuellen Temperaturschwankungen abhängig. Wir haben nämlich

$$p v = R T$$

und somit:

$$\frac{d p}{p} = \frac{d T}{T}.$$

Wenn jetzt die Temperatur um den Betrag von $0,1^{\circ}$ in verschiedenen Teilen des Systemes Gasprobethermobarometer schwankt, so entspricht diese Schwankung einer Veränderung von

$$d p = 760 \cdot \frac{0,1}{290} = 0,26 \text{ mm Hg.}$$

Der Teildruck von Kohlensäure in der Luft ist ungefähr ebenso groß, so daß die Methode viel zu empfindlich gegenüber Temperaturschwankungen ist, um zuverlässige Werte für CO_2 -Bestimmung liefern zu können. Der sogenannte Thermobarometer kann wohl ausgleichend wirken, aber er kann die Unsicherheit der Methode nicht aufheben.

Die Kohlensäurebestimmung nach VAN SLYKE und NEIL¹⁾, die von HARRINGTON und VAN SLYKE²⁾ und später noch von VAN SLYKE³⁾ und VAN SLYKE und SENDROY⁴⁾ weiter entwickelt und von MAC INNES und BELCHER⁵⁾ in einer sehr interessanten Arbeit zu der Ausführung der CO_2 -Bestimmung in der Gasmischung angewandt worden ist, beruht auf der manometrischen Methode. Diese Methode ist ursprünglich für die Bestimmung der in Flüssigkeit aufgelösten Gase ausgearbeitet worden, aber sie wird auch für die Bestimmung der Kohlensäure in der Luft von VAN SLYKE und NEIL (l. c., S. 572) vorgeschlagen.

¹⁾ D. D. VAN SLYKE u. J. M. NEIL, The Determination of gases in Blood and other Solutions by Vacuum Extraction and manometric Measurements I. Journ. of Biol. Chem. **61** (1924), 523.

²⁾ C. R. HARRINGTON u. D. D. VAN SLYKE, On the Determination of Gases in Blood and other solutions by Vacuum Extraction and manometric Measurement II. Journ. of Biol. Chem. **61** (1924), 575.

³⁾ D. D. VAN SLYKE, Note on a portable Form of the manometric Gas apparatus and on certain points in the technique of its use. Journ. of Biol. Chem. **73** (1927), 120.

⁴⁾ D. D. VAN SLYKE u. J. SENDROY jr., Apparatus. Journ. of Biol. Chem. **73** (1927), 127.

⁵⁾ D. A. MAC INNES u. D. BELCHER, The Thermodynamic Ionization Constants of Carbonic Acid. Journ. Am. chem. Soc. **55** (1933), 2630.

Es werden nach dieser Methode über Quecksilber eine Gasprobe von 2 oder 4 cm³ entnommen und der Druck an einem angeschlossenen Manometer oder Barometer abgelesen. Nach diesem wird Absorptionsmittel für CO₂ zugesetzt und der neue Druck bei dem ursprünglichen Volumen abgelesen. Aus der Differenz berechnet sich dann der CO₂-Gehalt der Luft; zeigt das Barometer den Druck P_0 , wenn gesättigter H₂O-Dampfdruck in dem Volumen von 2 oder 4 cm³ herrscht und den Druck P_1 , wenn das Gefäß mit dem Gas gefüllt ist und schließlich nach Absorption den Druck P_2 , so erhalten wir den CO₂-Gehalt (y) der Luft in Prozenten nach der Formel:

$$y = \frac{P_1 - P_2}{P_1 - P_0} \cdot 100,$$

wenn wir von einem von den genannten Verfassern vorgeschlagenen Korrektionsglied absehen.

Es läßt sich jetzt ableiten, daß

$$\frac{dy}{y} = \frac{d(P_1 - P_2)}{P_1 - P_2} - \frac{d(P_1 - P_0)}{P_1 - P_0}.$$

Ganz abgesehen davon, daß die Einstellung der Flüssigkeitsoberfläche nicht mit großer Schärfe in der Apparatur von VAN SLYKE-NEIL erfolgen kann, so kann der Druck unmöglich genauer als 0,1 mm abgelesen werden. Somit erhalten wir, daß

$$d(P_1 - P_2) \sim 0,2 \text{ mm} \quad \text{und} \quad d(P_1 - P_0) \sim 0,2 \text{ mm}$$

sind. Wenn $P_1 - P_0 \sim 760 \text{ mm}$ ist, so kann das Glied

$$\frac{d(P_1 - P_0)}{P_1 - P_0}$$

wirklich vernachlässigt werden. Wenn aber $P_1 - P_2 \sim 0,3 \text{ mm}$ ist, so ist:

$$\frac{dy}{y} \sim \frac{2}{3},$$

so daß das Bestimmen der Luftkohlensäure nach dieser Methode prinzipiell unmöglich ist. Die Methode kann einigermaßen zuverlässige Werte erst dann liefern, wenn der CO₂-Druck $> 5 \text{ mm}$ ist.

Es sind dann eine Reihe von titrimetrischen Methoden zur Bestimmung der Luftkohlensäure von KROGH-REHBERG und BUCH¹⁾

¹⁾ K. BUCH, H. V. HARVEY, H. WATTENBERG u. S. GRIPENBERG, Über das Kohlensäuresystem im Meerwasser. *Rapports et procès verbaux des réunions* 79 (1932), 23; A. KROGH, On the tension of carbonic acid in natural waters and especially in the sea. *Meddelelser om Grønland* 26 (1904), 342; A. KROGH u. P. B. REHBERG, CO₂-Bestimmung in der atmosphärischen Luft durch Mikrotitration. *Biochem. Ztschr.* 205 (1929), 265.

entwickelt worden, die darauf beruhen, daß eine bestimmte Luftmenge durch eine bekannte $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung durchgeleitet und die Lauge zurücktitriert wird. Die Prozeduren wurden auf die Art geführt, daß die Luftkohlensäure in gar keine Berührung mit dem Barytwasser kam. Wenn noch die Mikrotitration bei dieser Bestimmung zur Anwendung kommt, so wäre die Genauigkeit der Luftkohlensäurebestimmung nach dieser Methode sehr groß, wenn nicht die Absorption der Kohlensäure beim Durchleiten der Luft durch das Barytwasser nicht unsicher wäre. Wir haben wiederholt feststellen können, wie schwer das Entfernen der letzten Reste der Kohlensäure durch Absorption in Laugen ist. Wir haben z. B. aus zwei Fabriken, die Sauerstoff herstellen, komprimierte CO_2 -freie Luft bezogen, aber die beiden Sendungen enthielten trotzdem etwa $1,5 \cdot 10^{-2} \%$ Kohlensäure. Diese Reste der Kohlensäure, die trotz der Reinigung der Luft noch bleiben, mögen sehr klein sein, aber wenn die gesamte Kohlensäuremenge gering ist, fallen auch diese kleinen Mengen sehr ins Gewicht.

Es sind außerdem viele andere Methoden¹⁾ zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft, aber es muß doch festgestellt werden, daß die Methoden zur Bestimmung der Luftkohlensäure nicht zuverlässig sind. Die Übereinstimmung der verschiedenen Bestimmungen gewährt noch keine Sicherheit für die Anwendbarkeit der Methode, weil bei gleichen Arbeiten gleiche Fehler begangen werden. Aus diesem Grunde hat KAUKO²⁾ so verfahren, daß er etwa 30 Liter der zu untersuchenden Luft durch eine Kühlschlange (-180°) leitet, wobei CO_2 in fester Form quantitativ ausfällt, dann in Kalilauge absorbiert und gravimetrisch bestimmt wird. Die Methode mag prinzipiell richtig sein, aber praktisch ist die Ausführung doch unsicher, weil in den Kühlschlangen nicht nur die Kohlensäure, sondern auch etwas Luft sich kondensiert, die dann beim Absorbieren der Kohlensäure eine heftige Gasentwicklung verursacht. Es kommen außerdem so kleine Mengen der Kohlensäure zur Bestimmung, daß die Abwiegefehler der Absorptionsgefäße große Fehler veranlassen können.

Aus diesem Grunde haben wir die oben beschriebene Methode der CO_2 -Bestimmung von KAUKO folgenderweise modifiziert:

¹⁾ E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 10, S. 53, 1926.

²⁾ Y. KAUKO, Zur Kenntnis der ersten Dissoziationskonstante des Kohlensäuregleichgewichtes. Ann. acad. scient. Fennicae. Ser. A, 39 (1934), Nr. 3.

Die zu untersuchende Luft (Fig. 1) wird durch Türme (2), die mit in konzentrierter Schwefelsäure getauchtem Bimsstein gefüllt sind, geleitet, das trockene Gas wird mit einer bestimmten Geschwindigkeit (etwa 10 Liter/Stunden), die mit Hilfe eines Differentialmanometers gemessen wird, durch Kühlschlangen 7—9 geleitet und zum Schluß in Ballons (15) gesammelt und über konzentrierte CaCl_2 -Lösung gesammelt und durch Abwiegen der verdrängten Lösung gemessen.

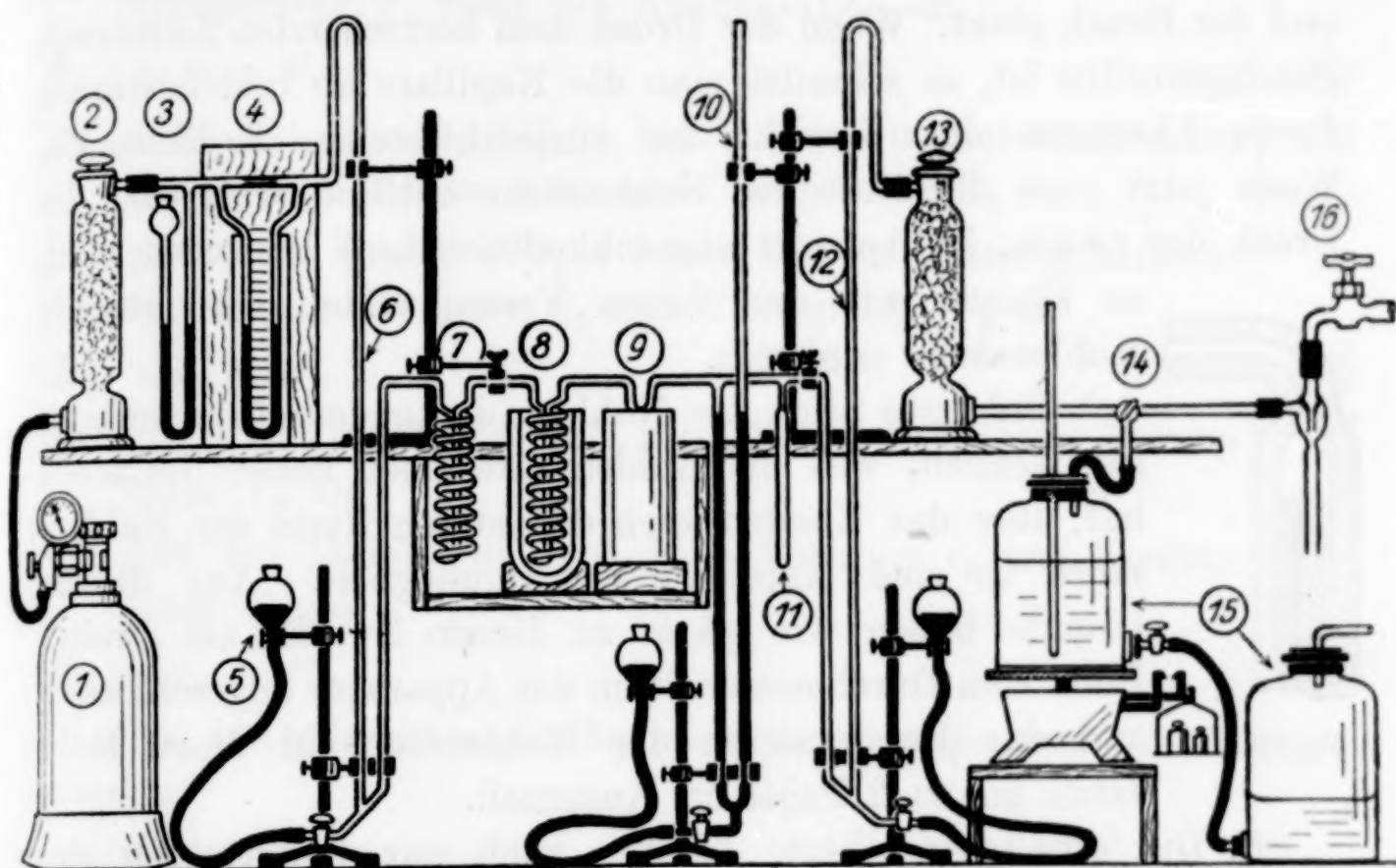


Fig. 1. 1. CO_2 + Luftmischung. 2. Gastrockner. 3. Sicherheitsventile. 4. Differentialmanometer. 6., 12. Quecksilberverschluß. 7., 8., 9. Kühlschlange. 10. Manometer. 11. Kapillare. 13. Natronkalkturm. 15. Gassammler auf der Waage. 16. Wasserstrahlpumpe

1. Die Kühlschlangen 7—9, die etwa 3 m Rohr von Außendurchmesser 5 mm und Innendurchmesser 3 mm enthalten, tauchen in ein Bad von flüssiger Luft. Die Kohlensäure wird dabei restlos aus der Luft kondensiert.

2. Nachdem nun die Kohlensäure aus der Luft getrennt ist, wird die Gaszufuhr eingestellt und die Rohrleitung in (6) mit Quecksilberverschluß (die uns zur Verfügung stehenden Glashähne waren nicht zuverlässig) zugeschlossen und die Leitung mit Hilfe eines 3-Weghahnes (14) mit einer H_2O -Strahlpumpe verbunden und evakuiert. Es muß vor der Pumpe ein Chlorkalk- und Natronkalkturm (13) eingeschaltet werden, um das Diffundieren der Feuchtigkeit und der Kohlensäure zu verhindern.

3. Nach dem Evakuieren wird die Rohrleitung in (12) mit Hg-Verschluß zugeschlossen und der Druck an dem Hg-Manometer (10) mit Hilfe eines Kathetometers abgelesen.

4. Es werden jetzt die Kühlgefäße entfernt und die Schlangen in einen Thermostat (T_0) eingetaucht. Die Kohlensäure entweicht und der Druck wird an dem Manometer abgelesen.

5. Eine dickwandige Kapillare in (11) wird in die flüssige Luft eingetaucht, wobei die Kohlensäure sich in der Kapillare kondensiert und der Druck sinkt. Wenn der Druck dem herrschenden Luftdruck gleichgeworden ist, so schmilzt man die Kapillare ab und bestimmt durch Abwiegen das Gewicht der eingeschlossenen Kohlensäure. Wenn jetzt auch der Rest der Kohlensäure entfernt wird und der Druck der reinen, im Apparat abgeschlossenen Luft bestimmt wird, so können wir aus diesen Versuchsdaten die gesamte Kohlensäure ermitteln.



Fig. 2

Die erste Stufe der Kohlensäurekondensation verläuft sehr schnell, weil die Kohlensäure einen hohen Teildruck hat, aber das Kondensieren der letzten Reste der Kohlensäure in eine Kapillare war unmöglich. Aus diesem Grunde haben wir später zu diesem Zwecke ein zweites Rohr vom Durchmesser 5 mm der Apparatur angeschlossen, und das Kondensieren der Kohlensäure in dieses Rohr nahm bis zu 2 Tagen in Anspruch.

6. Die erhaltenen Werte können auch zur Ermittlung des Volumens der Apparatur angewandt werden. Das Volumen verändert sich allerdings je nach der Lage des Hg-Niveaus, aber es muß eine bestimmte Höhe des Hg-Niveaus als O-Volumen betrachtet werden und alle gemessenen Drücke müssen auf dieses Volumen reduziert werden. Diese Ungelegenheit kann vermieden werden, wenn das Manometer und die Kapillare mit einer Marke für die Einstellung des Niveaus versehen werden (Fig. 2). So kann ja das O-Volumen bei allen Messungen scharf eingestellt werden.

7. Mit diesem, auf diese Weise geeichten Apparate kann jetzt eine beliebige CO_2 -haltige Luft untersucht werden: die zu untersuchende Luft wird durch die Apparatur, wie in 1—4 beschrieben, behandelt. Wenn der Druck der Kohlensäure + eingeschlossenen Luft ebenso wie derjenige der Luft bekannt sind, so kann der CO_2 -Gehalt der Luft aus diesen Messungen berechnet werden.

Die experimentellen Daten werden jetzt folgenderweise rechnerisch verwertet:

a gibt die in der Kapillare kondensierte CO₂-Menge in } (5)
Molen an,

P_1 gibt den Druck (CO₂ + Luft) beim Volumen v_0 und } (4)
Temperatur T_0 vor der Kondensation an,

P_2'' gibt den Druck (CO₂ + Luft) beim Volumen v' und } (5)
Temperatur T_0 nach der Kondensation an,

P_2 gibt den Druck (CO₂ + Luft) beim Volumen v_0 und
Temperatur T_0 nach der Kondensation an.

$$b_2 = v_0 - v'. \quad (6)$$

p_1'' gibt den Druck (CO₂ + Luft) des zu untersuchenden } (4)
Gases beim Volumen v'' und Temperatur T_0 an, } u. (7)

p_1 gibt den Druck (CO₂ + Luft) des zu untersuchenden
Gases beim Volumen v_0 und Temperatur T_0 an.

$$B_2 = v_0 - v''. \quad (6)$$

p_0' gibt den Druck von Luft beim Volumen v''' und Tempe- } (5)
ratur T_0 an.

p_0 gibt den Druck von Luft beim Volumen v_0 und Tempe-
ratur T_0 an.

$$B_1 = v_0 - v'''. \quad (6)$$

Die fettgedruckten Größen sind direkt experimentell gemessen worden.

Durch das Kondensieren ist der Druck von P_0 auf P_2 bei v_0 und T_0 gesunken. Somit erhalten wir:

$$\frac{P_1 - P_2}{R T} \cdot v_0 = a. \quad (1)$$

Wir haben aber außerdem

$$P_2 = \frac{v_0 - b_2}{v_0} \cdot P_2'',$$

durch Einsetzen den Wert von P_2 in Gleichung (1) erhalten wir:

$$v_0 = a \frac{R T}{P_1 - P_2''} - b_2 \frac{P_2''}{P_1 - P_2''}. \quad (2)$$

Bei dem zu untersuchenden Gase ergibt sich:

$$\frac{p_1 - p_0}{R T} \cdot v = n. \quad (3)$$

(p_0 ist wieder der Druck der Luft bei v_0 und T_0 .)

n gibt die Kohlensäure der Luft in Molen an.

Da wir aber weiter

$$p_0 = p_0' \frac{v_0 - B_1}{v_0}$$

und

$$p_1 = p_1' \frac{v_0 - B_2}{v}$$

haben, so erhalten wir durch Einsetzen der Werte von v_0 , P_1 und p_0 in die Gleichung (3):

$$n = a \cdot \frac{p_1' - p_0'}{P_1 - P_2''} - \frac{p_1' - p_0'}{P_1 - P_2''} \cdot \frac{b_2 P_2''}{R T} - \frac{p_1' B_2}{R T} + \frac{p_0' B_1}{R T}. \quad (4)$$

Wir haben bei einer Bestimmung folgende Grundwerte für die Apparatur bei 18°C gefunden:

$$P_1 = 757,5 + 768,5 = 1526 \text{ mm Hg};$$

$$P_2'' = -1,5 + 768,5 = 767 \text{ mm Hg};$$

$$b_2 = (39,08 - 3,57) \text{ cm}^2 \cdot 0,106 \text{ cm} = 3,76 \text{ cm}^3;$$

$$a = 0,1290 \text{ g} = 2,93 \cdot 10^{-3} \text{ Mol.}$$

Beim Bestimmen der Kohlensäure in der zu untersuchenden Luft wurde bei 18° gefunden:

$$p_1' = 768,5 - 481,3 = 287,2 \text{ mm Hg}$$

$$B_2 = (52,6 - 3,57) \cdot 0,106 = 5,20 \text{ cm}^3;$$

$$p_0' = 32,5 \text{ mm Hg};$$

$$B_1 = (75,04 - 3,57) \text{ cm}^2 \cdot 0,106 \text{ cm} = 7,58 \text{ cm}^3.$$

Durch Einsetzen dieser Werte in die Gleichung (4) wird erhalten:

$$n = 0,9838 \cdot 10^{-3} - 0,536 \cdot 10^{-4} - 8,27 \cdot 10^{-5} + 1,37 \cdot 10^{-5},$$

$$n = 0,861 \cdot 10^{-3}.$$

Da die bei der CO₂-Bestimmung gesammelte Luftmenge 29,3 Liter bei 760 mm und 0° war, so berechnet sich der CO₂-Gehalt der zu untersuchenden Luft zu 0,065%.

Zur Kontrolle haben wir eine Luftkohlensäuremischung, die etwa 1,5% CO₂ enthält, in eine Stahlflasche komprimiert und nachher durch Absorbieren in Kalilauge und durch Abwiegen die Kohlensäure bestimmt. Auf Grund der 5 Analysen haben wir den CO₂-Gehalt zu $1,422 \pm 0,008\%$ gefunden. Auf Grund dieser Gasanalyse haben wir dann verschiedene Gasmischungen potentiometrisch nach KAUKO¹⁾ bestimmt und diese Werte in der Tabelle 1 neben den CO₂-Bestimmungen nach PETTENKOFER und nach unserer Kondensationsmethode gestellt. Aus den Werten ist zu ersehen, daß die potentio-

¹⁾ Y. KAUKO, l. c.

metrische Methode nach KAUKO und unsere Kondensationsmethode vollkommen übereinstimmende Werte geben, und daß diese durch die Bestimmungen nach PETTENKOFER im Rahmen des Versuchsfehlers bestätigt werden.

Tabelle 1

CO ₂ -Gehalt in Prozenten			
Nach unserer Kondensationsmethode	Nach der potentiometrischen Methode von KAUKO	Nach der Methode von PETTENKOFER	Nach der gravimetrischen Methode
—	1,42	1,43	1,422
1,00	0,99	0,98	0,985
—	0,18	0,172	—
—	0,122	{ 0,120 }	—
		{ 0,125 }	
0,065	0,065	{ 0,076 }	—
		{ 0,064 }	
0,017	—	{ 0,017 }	—
		{ 0,018 }	

Die Rechnungen gestalten sich viel einfacher, wenn das Niveau der Hg-Säulen in dem Quecksilberverschluß- und Manometerröhren auf eine bestimmte Nullage eingestellt werden, weil dann b_2 , B_1 und B_2 gleich 0 und $P_2'' = P_2$, $p_1' = p_1$ und $p_0' = p_0$ sind. In diesem Falle berechnet sich n folgenderweise:

$$n = a \cdot \frac{p_1 - p_0}{P_1 - P_2}$$

$$\frac{dn}{n} = \frac{da}{a} + \frac{d(p_1 - p_0)}{p_1 - p_0} - \frac{d(P_1 - P_2)}{P_1 - P_2}.$$

Da in den Versuchen ungefähr folgende Werte vorkommen:

$a = 0,100$ g; $da = 0,0001$ g; $d(p_1 - p_0) \sim 0,2$ mm Hg; $d(P_1 - P_2) = 0,2$ mm Hg; $p_1 - p_0 \sim 100$ mm Hg; $P_1 - P_2 \sim 700$ mm Hg, so erhalten wir:

$$\frac{dn}{n} = 10^{-4} + \frac{0,2}{100} + \frac{0,2}{700}$$

$$\frac{dn}{n} = 33 \cdot 10^{-4} \text{ d. h. } 0,33\%.$$

Die Genauigkeit dieser Methode hängt offensichtlich von dem Werte des Bruches: $\frac{d(p_1 - p_0)}{p_1 - p_0}$ ab. Der Druck $p_1 - p_0 = 100$ mm würde dem CO₂-Gehalte etwa 0,02% entsprechen. Bei diesem geringen CO₂-Gehalte ist die Genauigkeit 0,33%, folglich muß die hier entwickelte Methode als sehr genaue und vollkommen zuverlässige

Methode zur Bestimmung der Luftkohlendure angesehen werden. Es liegt in der Natur der Sache, daß die Methode sehr umständlich und auch schwer in der Ausführung ist, aber sie soll ja bloß zur Kontrolle der einfachen Methoden, wie z. B. derjenigen von KAUKO¹⁾, herangezogen werden. Wir bemühen uns außerdem darum, um das oben beschriebene Verfahren zu vereinfachen, daß sie auch zur Bestimmung anderer Gase angewandt werden kann. Ganz besonders wollen wir das mühsame Bestimmen der restlichen Luft in der Apparatur dadurch vermeiden, daß wir vor dem Entfernen der Kühlgefäße die Apparatur rasch mit Quecksilberstrahl-Luftpumpe evakuieren. Die Kohlensäure hat bei dieser Temperatur den Druck 10^{-5} mm²⁾, so daß wegen dem Verdampfen der Kohlensäure keine Gefahr vorliegt.

¹⁾ Y. KAUKO, l. c.

²⁾ KAMERLINGH ONNES u. SOPHUS WEBER, Versl. Amst. **22**, 1914. Zit. nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabelle II, S. 1341.

Helsingfors, Propädeutisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1935.

Die Ammoniakate der Erdalkalinitrate

Von M. A. PORTNOW und A. M. SCHURAWLEW¹⁾

Mit 2 Figuren im Text

1. Die vorliegende Arbeit gilt als Fortsetzung der Gleichgewichtsuntersuchungen der Erdalkalinitrate im flüssigen Ammoniak²⁾.

Wir untersuchten das System $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$ und die Ammoniakate der Nitrate von Barium, Strontium und Calcium bei niedrigen Temperaturen.

Die Methode der Löslichkeitsbestimmung von Salzen im flüssigen Ammoniak und der Synthese von Ammoniakaten, sowie die der Kristalluntersuchungen, sind in der vorigen Arbeit beschrieben worden.

2. Das System $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$.

Das Salz wurde durch zweifaches Umkristallisieren gereinigt und bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Der Reinheitsgrad betrug 99,84%. Die Löslichkeit des Strontiumnitrats ist in der Tabelle 1 und Fig. 1 angegeben.

Tabelle 1

Das System $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$.

Löslichkeit des Salzes (in g) in 1000 g flüssigem Ammoniak

Versuchsnummer	Löslichkeitstemperatur	Löslichkeit $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ in g	% der Abweichung	Korrigierte Löslichkeit in g
1	− 65	63,57	0,0	63,57
2	− 46	108,9	0,0	108,9
3	− 19,5	244,5	0,2	245,0
4	− 3,0	379,9	0,34	381,2
5	+ 14,0	594,6	0,84	599,6
6	+ 15,5	606,4	0,99	673,3
7	+ 22,0	686,5	0,86	692,3
8	+ 31,0	858,0	1,60	872,2
9	+ 33,0	874,4	1,70	892,5
10	+ 36,0	1016,0	1,50	1031,0
11	+ 37,0	1014,0	2,20	1037,0
12	+ 42,0	1204	3,3	1244
13	+ 43,5	1287	2,6	1321

¹⁾ Unter Mitwirkung von D. B. DONSKAJA. Kristalloptische Untersuchungen von M. P. GOLOWKOW.

²⁾ M. A. PORTNOW u. A. WASSILJEW, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1934).

Anmerkungen

Versuch 4. Die feste Phase: mittel-doppelbrechende feine Kristalle von rechteckig-isometrischem und säulenförmigem Habitus.

Versuch 5. Die feste Phase ist ungleichartig: die Hauptmenge besteht aus feinen Kristallen mit mehr oder weniger starker Doppelbrechung und einem Anteil von Kristallen mit rechteckigem Habitus und schwacher Doppelbrechung.

Versuch 7. Mehr oder weniger stark doppelbrechende Kristalle von unregelmäßiger Form mit Spaltrissen.

Versuch 8. Grobe, mehr oder weniger stark doppelbrechende Kristalle, meistens von unregelmäßiger Form, manchmal mit Spaltrissen.

Versuch 10. Mehr oder weniger stark doppelbrechende Kristalle von unregelmäßiger Form.

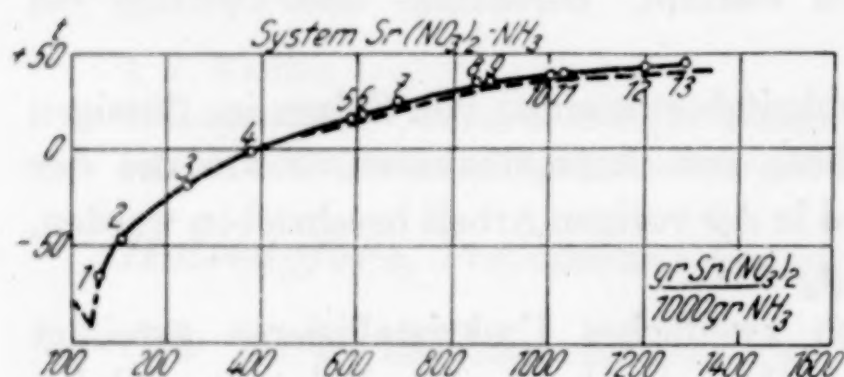


Fig 1

In der vorigen Arbeit zeigten wir die methodischen Grundfehler. Die punktierte Kurve Fig. 1 ist die korrigierte Kurve. Es ist zu betonen, daß die wahre Kurve sich zwischen beiden Kurven befinden wird, da wir bei unserer Berechnung die Erniedrigung der Dampfspannung auf wachsenden Salzgehalt nicht in Betracht gezogen haben.

Bei $+15^\circ$ haben wir auf der Kurve den Übergangspunkt. Wir nehmen an, daß in dem Intervall bis $+15^\circ$ Ammoniakate entstehen. Um dieses zu erweisen, haben wir die Synthese des Ammoniakates durch Wirkung im trockenen Ammoniak auf das Salz bis zu konstantem Gewicht durchgeführt.

Bei $+15^\circ$ haben wir auf der Kurve den Übergangspunkt. Wir nehmen an, daß in dem Intervall bis $+15^\circ$ Ammoniakate entstehen. Um dieses zu erweisen, haben wir die Synthese des Ammoniakates durch Wirkung im trockenen Ammoniak auf das Salz bis zu konstantem Gewicht durchgeführt.

Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Gleichgewicht, Strontiumnitrat-Ammoniak

Versuchstemp. in $^\circ\text{C}$	Salzmenge in g	Aufgenommene SNH_3 in g	Verhältnis $\frac{\text{NH}_3}{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2}$
$+20$	1,3400	nicht aufgenommen	—
0	1,2066	0,2436	2,5
-12	1,2066	0,3858	4,0
-25	1,5950	1,0246	7,95

Auf Grund unserer Versuche nehmen wir an, daß bei niedrigen Temperaturen sich das Oktaammiakat des Strontiumnitrats bildet ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{NH}_3$), das bei Zimmertemperatur unbeständig ist, was auch den Übergangspunkt auf der Kurve verursacht.

Da die Bestimmung der Löslichkeit bei noch tieferen Temperaturen schwierig ist, stellten wir folgenden Versuch an. 47 g Salz auf 1000 g NH_3 wurden abgekühlt, bis ungefähr -90° die Kristalle verschwanden. Daraus folgt angenähert die Lage des eutektischen Punktes.

3. Die Ammoniakate der Nitrate des Bariums und Calciums

In der vorigen Arbeit haben wir die Bildung der Tetraammoniakate des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ festgestellt. Aus der folgenden Tabelle ist zu ersehen, daß sich auch Oktaammoniakate bilden können.

Tabelle 3
Ammiakate der Nitrate von Ca und Ba

	t°	Salz in g	Aufnahme von NH_3 in g	Verhältnis $\frac{\text{NH}_3}{\text{Salz}}$
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. . .	-25	1,2484	0,6700	8,1
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. . .	-25	1,3182	0,8936	6,5

Daraus ersehen wir, daß das Oktaammoniakat des Bariumnitrats sich bei -25° bildet, es ist aber weniger beständig als das Oktaammoniakat des Strontiumnitrats. Das Oktaammoniakat des Calciumnitrats bildet sich bei tieferer Temperatur und die Ammoniakate dieses Salzes sind beständiger als die vorhergenannten.

Vergleich mit den Literaturangaben

Wenn wir unsere Angaben mit denen, die in der Literatur angegeben sind, vergleichen (Tabelle 4), so ist zu ersehen (was wir auch früher betont haben), daß sie mit den Angaben von LINHARD und STEPHAN¹⁾ übereinstimmen und von denen von HUNT und BONCYK²⁾ stark abweichen.

Tabelle 4

Salz	HUNT u. BONCYK ²⁾	Verfasser	LINHARD u. STEPHAN ¹⁾
	$t^\circ 25$		
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. . .	870	720	402

Für dieselbe Temperatur $+25^\circ\text{C}$ gibt der Verfasser zwei verschiedene Löslichkeiten an.

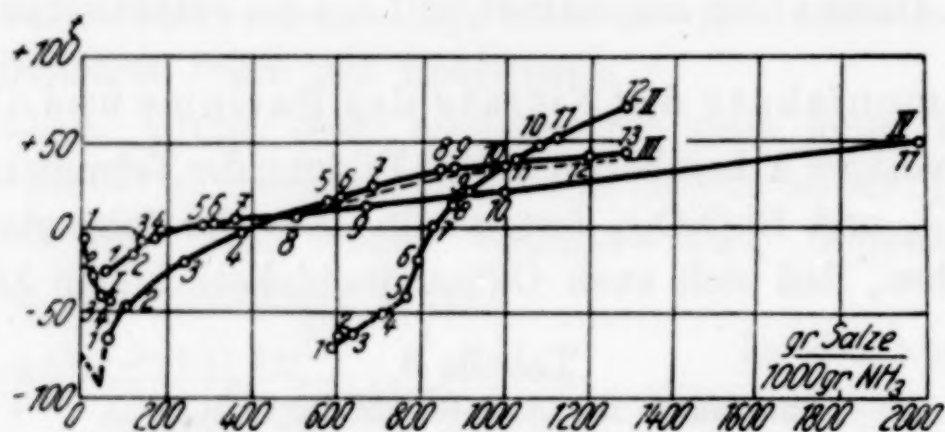
¹⁾ LINHARD u. STEPHAN, Z. phys. Chem. A. **167** (1933), 87.

²⁾ HUNT u. BONCYK, Journ. Am. chem. Soc. **55** (1933), 3528.

Folgerungen

a) Aus dem Diagramm (Fig. 2) ist zu ersehen, daß die Löslichkeit der Nitrate der Erdalkalimetalle bei Temperaturen unter 0° vom Barium zum Calcium wächst und über 0° vom Calcium zu Barium abnimmt.

Bei Temperaturen über den Übergangspunkten wächst die Löslichkeit mit der Temperatur linear.



I $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$ II $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$ III $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$ IV $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$

Fig. 2. Löslichkeit der Nitrate der Erdalkalimetalle

b) Die Bildung der Ammoniakate (Tabelle 5) stimmt mit den Regeln von EPHRAIM in dem überein, daß nur die Nitrite des Lithiums und der Erdalkalimetalle 4 Mol NH_3 auf eine Hauptvalenz aufnehmen.

Tabelle 5

Ammoniakverbindungen der Erdalkalimetallnitrate

Bezeichnung des Salzes	Molanzahl NH_3 auf 1 Mol Salz			
	+ 20°	0°	- 12°	- 25°
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \dots$	4	4	4	6,5
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \dots$	reagiert nicht	2,5	4	8
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \dots$	„ „	reagiert nicht	4	8

c) Die Ammoniakverbindungen der Erdalkalimetallnitrate sind bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig, was auch der Regel von BILTZ nicht widerspricht.

Leningrad, Staatliches Institut für angewandte Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1935.

Zinkoxyd als Katalysator

Von A. SCHLEEDE, M. RICHTER und W. SCHMIDT

Mit 7 Figuren im Text

Das Zinkoxyd ist für sich allein oder zusammen mit anderen Oxyden ein hervorragender Katalysator des Methanolzerfalls und — bei erhöhtem Druck — der Methanolsynthese. Die katalytische Wirksamkeit des Zinkoxyds ist dementsprechend bereits Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Am eingehendsten wurde das Zinkoxyd als Katalysator des Methanolzerfalls von HÜTTIG und seinen Mitarbeitern¹⁾ im Rahmen einer Untersuchungsreihe über Oxydhydrate und aktive Oxyde bearbeitet. Nach einer Kennzeichnung des katalytischen Wirkungsgrades stellte HÜTTIG fest, daß der katalytische Wirkungsgrad unabhängig ist von der Menge, von der Verwendungsdauer, von der Länge, vom Querschnitt und von der Packungsdichte des Zinkoxyds, von der Zuflußgeschwindigkeit des Methylalkohols, von Beimengungen von Argon, Stickstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff, daß der Wirkungsgrad dagegen gesteigert wird durch Temperaturerhöhung des Reaktionsraumes, durch Beimengungen von Kohlendioxyd und herabgesetzt durch Beimengungen von Wasserdampf. HÜTTIG untersuchte ferner besonders die Beziehungen zwischen der Vorgeschichte des Zinkoxyds und seinem katalytischen Wirkungsgrad. Es zeigte sich, daß verschieden hergestellte Zinkoxydpräparate (etwa 30 Präparate) ganz verschiedene Wirkungsgrade besitzen. Dagegen konnte die Ursache für das Zustandekommen dieser verschiedenen Wirksamkeiten nicht geklärt werden. Insbesondere ergaben sich keine klaren Beziehungen zwischen den katalytischen Eigenschaften des Zinkoxyds und seinen sorptiven Eigenschaften gegenüber organischen Farbstofflösungen.

Diese Fragen liegen nun der vorliegenden Untersuchung zugrunde, die in Fortführung einer früheren Untersuchung von SCHLEEDE

¹⁾ G. F. HÜTTIG u. I. FEHÈR, Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 129; G. F. HÜTTIG, O. KOSTELITZ u. I. FEHÈR, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 206; G. F. HÜTTIG u. W. NEUSCHUL, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 219.

und KÖRNER¹⁾ über die Lumineszenzfähigkeit verschieden hergestellter Zinkoxyde begonnen wurde. Zinkoxyd kann nämlich je nach den Herstellungsbedingungen lumineszenzfähig und nicht-lumineszenzfähig erhalten werden. Während G. C. SCHMIDT²⁾ auf Grund von Reinigungsversuchen des Ausgangsmaterials durch Destillation von Chlorzink zu der Ansicht gelangte, daß ganz reines Zinkoxyd keine Lumineszenzfähigkeit aufweist, sondern diese erst durch geringfügige Verunreinigungen von Cadmium erhält, fanden SCHLEEDE und KÖRNER bei der Reproduktion der SCHMIDT'schen Versuche unter wesentlich verbesserten Versuchsbedingungen, daß reines Zinkoxyd auch dann fluoreszenzfähig erhalten werden kann, wenn es weitgehendst frei von fremdem Metall und insbesondere frei von Cadmium ist, daß aber die Lumineszenzfähigkeit je nach den Präparationsbedingungen sehr unterschiedlich auftritt. Verschiedenartige Herstellungsweisen ergaben also Zinkoxyde nicht nur von verschiedener katalytischer Wirksamkeit, sondern auch von verschiedener Lumineszenzfähigkeit. Es war daher naheliegend, zwischen beiden Eigenschaften und ihrer Entstehung Beziehungen zu vermuten.

Die nachfolgende Experimentaluntersuchung beschäftigt sich daher mit den verschiedenen Herstellungsweisen von Zinkoxyd und der jeweils auftretenden Lumineszenzfähigkeit. Die gewonnenen Präparate werden dann weiterhin auf ihre katalytische Wirksamkeit mit Bezug auf den Methanolzerfall untersucht und durch ihre Grob- und Feinstruktur charakterisiert, d. h. durch Korngröße, Kristallitgröße, Verhältnis von Korngröße zur Kristallitgröße in Beziehung zur Oberfläche.

Darstellung der untersuchten Zinkoxyde und ihre Lumineszenzfähigkeit

Bei der Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Zinkoxyde wurde zunächst ausgegangen von den von SCHLEEDE und KÖRNER gemachten Erfahrungen bezüglich Reinigung der Ausgangsmaterialien. Jedoch mußten nach den angestellten Vorversuchen prinzipiell andere Wege eingeschlagen werden. Bei den KÖRNER'schen Versuchen war das Ausgangsmaterial durch mehrmalige Vakuumdestillation ge-

¹⁾ E. KÖRNER, Dissertation, Greifswald 1930. Neuerdings wurde die Lumineszenzfähigkeit des Zinkoxyds besonders untersucht von E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 323; **208** (1932), 93; **221** (1934), 46; Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **141** (1932), 437; **142** (1933), 728.

²⁾ G. C. SCHMIDT, Ann. Phys. **13** (1904), 622.

reinigtes Chlorzink. Dieses wurde durch Behandlung mit reinstem Ammoniak in Hydroxyd und dieses nach sorgfältigstem Auswaschen durch Glühen in Oxyd übergeführt. Das aus Chlorzink gewonnene Hydroxyd ist immer chlorhaltig. Dieser Chlorgehalt begünstigt die Kristallisation des Zinkoxyds beim Glühen, und die entstehenden Produkte besitzen nur verschwindend geringe katalytische Wirksamkeit. Durch lange Behandlung mit Wasser (Dialyse) läßt sich der Chlorgehalt vermindern, aber — infolge der Tendenz zur Oxychloridbildung — kaum vollständig entfernen. Lange Behandlung des fertigen Oxyds mit Wasser führt zur Hydratisierung, abermalige Überführung in Oxyd zu einem Produkt von erhöhter katalytischer Wirksamkeit.

Aus diesen Orientierungsversuchen ging hervor, daß das Chlorzink-Ammoniakverfahren mit Bezug auf die Reproduzierbarkeit der katalytischen Wirksamkeit der erzielten Oxyde ungünstig liegt. Von der Verwendung des Chlorzinks als Ausgangsmaterial wurde daher abgesehen und zum Zinknitrat übergegangen, da man durch dessen thermische Zersetzung bei relativ niedrigen Temperaturen unmittelbar zum Zinkoxyd gelangen kann.

Das aus Zinknitrat — auch das aus reinstem Zinknitrat durch thermische Zersetzung unter 360° (Temperatur katalytischen Versuche) — gewonnene Zinkoxyd zeigt bei Erregung mit ultraviolettem Licht, mit Röntgen- und mit Kathodenstrahlen immer eine orangefarbene Fluoreszenz ohne merkliches Nachleuchten. Da dieses Zinkoxyd auch nach extrem langer Zersetzungsdauer mit Diphenylamin immer noch eine schwache Reaktion auf Nitrat zeigt, erscheint es möglich, daß die Fluoreszenzfähigkeit auf diesen Nitratgehalt zurückzuführen ist. Wahrscheinlicher ist es jedoch, daß es sich ebenso wie bei der Fluoreszenzfähigkeit des Zinksulfids um eine Zwillingfluoreszenz handelt, wie sie für das reine Zinksulfid durch eine bisher unveröffentlichte Untersuchung von SCHLEEDE und BARTELS nachgewiesen wurde. Die katalytische Wirksamkeit des Zinkoxyds aus Nitrat ist verschwindend gering.

Zinkoxyde von gänzlich anderen Eigenschaften erhält man, wenn man hydratisiertes Zinkoxyd oder Zinkcarbonat thermisch zersetzt. Zur Herstellung des letzteren wurde vom Zinkoxyd aus Nitrat ausgegangen. Es ist nur notwendig, dieses einige Zeit mit Wasser allein oder unter einer Kohlendioxydatmosphäre zu schütteln. Die thermische Zersetzung der so erhaltenen Produkte bei 360° führt zu Zinkoxyden, die keine merkbare Fluoreszenzfähigkeit zeigen,

dafür aber außerordentlich starke katalytische Wirksamkeit aufweisen.

Führt man das Zinkoxyd aus Carbonat durch Behandlung mit Salpetersäure wieder in Nitrat über und anschließend wieder in Oxyd, so zeigt dieses die ursprünglichen Eigenschaften des Zinkoxyds aus Nitrat.

Dieser Befund ist unabhängig davon, ob die Ausgangssubstanzen extrem vorgereinigt wurden oder nicht. Nach dieser Feststellung konnten speziell die Adsorptionsversuche, zu denen größere Substanzmengen benötigt werden, mit Substanzen chemischer Präparatfabriken durchgeführt werden. Bei den im Handel erhältlichen Zinkoxydpräparaten (die in hohem Reinheitsgrad z. B. für Zahnzemente hergestellt werden) kann man durch eine Lumineszenzanalyse sofort auf die Herstellungsweise schließen.

Die vorstehend gekennzeichneten Zinkoxyde stellen sozusagen Grenzfälle dar. Variationen in der Herstellung wie Anwendung höherer Präparationstemperatur, Oxydation von Zinkmetall führen zu Zinkoxyden, die in ihren Eigenschaften dazwischen liegen.

Bezüglich der Darstellungsverfahren sollen nur die aus Nitrat und aus Carbonat etwas eingehender beschrieben werden, da sie vielleicht von etwas allgemeinerem Interesse sind.

1. Darstellung durch thermische Zersetzung von Nitrat

Ausgangsmaterial waren metallisches Zink und Salpetersäure.

Das Zink wurde zur Reinigung von verunreinigenden Fremdmetallen (insbesondere Kupfer, die Metalle der Eisengruppe, Mangan) ein Hochvakuumdestillation unterworfen, die als „Ideale Destillation“¹⁾ extrem langsam ausgeführt wurde (0,3 g/Stunden). Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 gezeichnet.

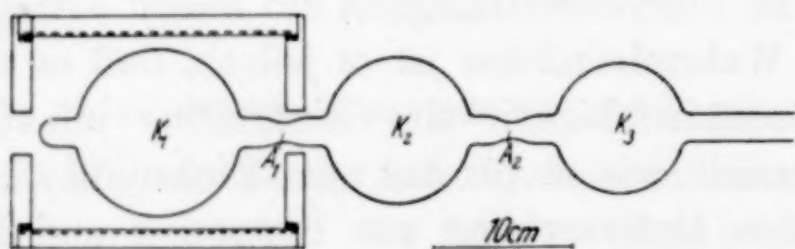


Fig. 1. Destillationsapparat für Zinkmetall

Sie ist ähnlich der bereits von KÖRNER²⁾ für die Destillation von Zinkchlorid benutzten. Drei aus Jenaer Glas bestehende Kugeln wurden aneinandergeschmolzen und mit der Hochvakuumpumpe verbunden. Die Kugel K_1 wurde mit Stangen-zink gefüllt, zugeschmolzen und dann ein Widerstands-Heizdrahtofen über die Kugel geschoben. Nach Überdestillieren eines Teils des Zinks aus K_1 nach K_2 wurde bei A_1 abgeschmolzen und die Destillation von K_2 nach K_3 wiederholt.

¹⁾ J. N. BRÖNSTED u. G. v. HEVESY, Nature **106** (1920), 144; **107** (1921), 619; G. v. HEVESY, Nature **120** (1927), 838.

²⁾ E. KÖRNER, Dissertation, Greifswald 1930.

Zur Reinigung der Salpetersäure wurde diese, wie üblich, in einer Schliffapparatur aus Jenaer Glas destilliert.

Nach der Auflösung des destillierten Zinks in der Salpetersäure wurde zur Trockne eingedampft und darauf das auskristallisierte Zinknitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) thermisch zersetzt. Die Durchführung der Zersetzung wird dadurch kompliziert, daß das Zinknitrat bereits bei $36,4^\circ$ schmilzt. Wie bekannt war, führt die thermische Zersetzung der Nitratschmelze zu einem „spezifisch schweren“, d. h. also grob kristallinen Zinkoxyd von relativ kleiner Oberfläche. Um ein feines kristallinisches Produkt von größerer Oberfläche zu erhalten, wurde versucht, die thermische Zersetzung unter Vermeidung des Schmelzens durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurde die Zersetzung in einem evakuierbaren Schliffrohr aus Jenaer Geräteglas vorgenommen. Das Rohr hatte eine Länge von etwa 1 m und einen Durchmesser von etwa 4 cm. Es konnten daher gleichzeitig mehrere Schiffchen mit Zinknitrat in das Rohr eingeführt werden. Auf der Schliffseite trug die Zersetzungsapparatur ein eingeschmolzenes, einseitig geschlossenes Glasrohr zur Aufnahme eines Thermometers. Auf der anderen Seite war das Rohr zunächst mit einer Wasserstrahlpumpe und zu Ende der Untersuchung mit einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe aus Quarz verbunden. Das Rohr war mit einem Heizdraht derart umwickelt, daß man durch die einzelnen Windungen hindurch den Schiffcheninhalt beobachten konnte. Obgleich nun die Temperaturerhöhung sehr langsam vorgenommen wurde, war eine völlige Vermeidung des Schmelzens nicht zu erreichen. Von etwa 100° an trat ein ziemlich heftiges Spratzen ein, das allmählich geringer wurde. Erst oberhalb 200° zeigte sich an der Entwicklung von braunem Stickstoffoxyd die eigentliche Zersetzung des Zinknitrats. Der gesamte Schiffcheninhalt verwandelte sich allmählich in gelbliche, blasige Krusten. Das entstehende Zinkoxyd zeigt unter der Analysenquarzlampe eine orangerote Fluoreszenz. Es enthält noch Spuren von Nitrat, die sich mit Diphenylamin leicht nachweisen lassen. Diese Reaktion verschwand auch nicht völlig, nachdem das Zinkoxyd 75 Stunden lang auf 360° gehalten worden war. Es erscheint ausgeschlossen, auf dem Wege der thermischen Zersetzung von Zinknitrat absolut nitratfreies Zinkoxyd zu gewinnen.

2. Darstellung durch thermische Zersetzung von Carbonat und Hydroxyd

Wenn man kohlensäurehaltiges Wasser oder auch reines Wasser auf Zinkoxyd einwirken läßt, findet eine langsame Umwandlung des Zinkoxyds zu Carbonat bzw. Hydroxyd statt. Geht man von Zinkoxyd aus, das aus Nitrat hergestellt wurde, so kann man die allmähliche Umwandlung sehr schön an dem Verschwinden der orangeroten Fluoreszenz des Oxyds verfolgen. Auf Grund der Lumineszenzanalyse ist sogar eine Trennung der bereits umgewandelten Anteile von den gröberen Partikeln, die noch nicht durchreagiert haben, durch Schwimmaufbereitung möglich.

Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren. Das Zinkoxyd aus Nitrat wurde in einen, mit einem Gaseinleitungsrohr versehenen Erlenmeyerkolben gebracht und dann eine längere Zeit hindurch, (etwa 48 Stunden lang) mit Wasser geschüttelt. Zur Herstellung des Carbonats wurde das Schütteln unter dem Kohlensäuredruck eines KIPP'schen Apparates ausgeführt. Bringt man nun den Schüttelkolben nach dem Absitzen unter die Analysenquarzlampe, so sieht man,

daß sich das orangerot fluoreszierende unveränderte Oxyd infolge seines höheren spezifischen Gewichts zu unterst abgesetzt hat. Durch Abdekantieren ließ es sich nun leicht erreichen, die spezifisch leichteren Reaktionsprodukte von den unveränderten Anteilen zu trennen.

Die thermische Zersetzung des Carbonats bzw. Hydroxyds ist sehr leicht durchführbar, da im Gegensatz zum Nitrat kein Schmelzen eintritt. Die Zersetzung wurde im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 360° vorgenommen.

Oben wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Zinkoxyd aus Nitrat auch bei noch so vorsichtig durchgeführter Zersetzung in zusammengesinterten Krusten anfällt. Für die Katalyseversuche muß es daher durch Mörsern zerkleinert werden. Diese Zerkleinerung wurde im allgemeinen so lange fortgesetzt, bis die Korngröße derjenigen des aus Carbonat bzw. Hydroxyd hergestellten Oxyds entsprach. Es muß natürlich dabei berücksichtigt werden, daß die Korngröße nicht gleich der Kristallitgröße zu sein braucht. Bei dem Verreiben im Mörser wird die Lumineszenzfähigkeit des Zinkoxyds aus Nitrat zerstört, dafür nimmt das Zinkoxyd selbst eine stärker gelbe Farbe an (Druckzerstörung der Lumineszenz). Erneutes Anlassen auf 360° bringt die Lumineszenz zurück und läßt auch den gelben Farbton verschwinden, ohne daß eine merkliche Kornvergrößerung eintritt, jedoch bleibt die Lumineszenzintensität stets etwas hinter ihrem Ausgangswert zurück. Sämtliche aus Nitrat hergestellten und gemörserten Oxyde sind nachträglich angelassen worden. Es mag an dieser Stelle vorweggenommen werden, daß die nachfolgenden Untersuchungen ergeben haben, daß beim Zinkoxyd aus Nitrat mit kompakten Körnern zu rechnen ist, beim Zinkoxyd aus Carbonat dagegen mit Körnern aus einem locker zusammenhaftenden Material mit großer innerer Oberfläche.

Die Darstellungsweise bzw. Herkunft der verschiedenen für die vorliegende Untersuchung benutzten Zinkoxyde sei im nachfolgenden kurz aufgeführt:

ZnO (1) wurde durch thermische Zersetzung reinsten Zinknitrats gewonnen. Der Präparationsgang entsprach dem oben allgemein geschilderten.

ZnO (2). Für die Darstellung dieses Zinkoxyds wurde von Zinknitrat-Kahlbaum ausgegangen.

ZnO (3). Auch bei diesem Oxyd wurde von Zinknitrat-Kahlbaum ausgegangen, jedoch wurde die thermische Zersetzung noch langsamer durchgeführt.

ZnO (4) ist ein käufliches Präparat der Firma Merck „spez. schwer für Zahnplomben“. Es wurde im mechanischen Achatmörser auf eine Korngröße zerrieben, die unterhalb derjenigen des Oxyds aus Carbonat lag. Anfänglich ist der Korndurchmesser bei dieser Zerkleinerungsmethode sehr verschieden, doch verschwindet der Unterschied nach einigen Stunden Mörserns. Die Operation wurde insgesamt 24 Stunden lang fortgesetzt.

ZnO (5). Das Mörsern des Merck'schen Präparats wurde 76 Stunden lang durchgeführt.

ZnO (6) wurde aus ZnO (2) hergestellt. Dieses wurde fünfmal je 15 Minuten auf dem Wasserbade mit heißem Wasser behandelt, auf einer Glasfritte abgesaugt und mit 500 cm^3 heißem Wasser gewaschen.

ZnO (7) wurde ebenfalls aus ZnO (2) gewonnen. ZnO (2) wurde 48 Stunden lang mit Wasser geschüttelt, und dabei die Suspension von Zeit zu Zeit zum Sieden erhitzt. Die Aufbereitung wurde im übrigen oben beschrieben.

ZnO (8) wurde auf folgendem Wege gewonnen: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von Kahlbaum wurde in Wasser gelöst und unter Zusatz von Zinkstaub in der Siedehitze 7 Stunden lang gerührt. Dadurch werden die edleren Metalle ausgeschieden. Nachdem der Zinkstaub abfiltriert worden war, wurde zur weiteren Reinigung eine Vorfällung mit Ammoniak gemacht. Nun wurde die Hauptfällung vorgenommen und zwar in der Weise, daß in die siedend heiße Lösung unter Rühren die berechnete Menge Ammoniak tropfenweise hinzugegeben wurde. Hierdurch sollte verhindert werden, daß der Niederschlag viel von den Elektrolyten okkludierte. Abgesaugt wurde auf gehärtetem Filter und darauf der Niederschlag mit viel heißem Wasser nachgewaschen. Die weitere Behandlung entsprach der des ZnO (7).

ZnO (9). ZnO (2) wurde in Wasser aufgeschlämmt und unter Kohlensäuredruck geschüttelt. Aufbereitung vgl. oben. Das Carbonat wurde im Hochvakuum 5 Stunden lang bei 360° zersetzt.

ZnO (10). Da von ZnO (9) keine genügenden Mengen vorhanden waren, mußte für die Gasadsorptionsversuche ein passender Ersatz gefunden werden. Es wurde daher Zinkoxyd Merck „auf nassem Wege dargestellt“ in die Versuchsreihe aufgenommen. Eine Kontrolle zeigte, daß es noch große Mengen Kohlendioxyd enthielt, so daß ein 5stündiges Ausheizen bei 360° im Hochvakuum vorgenommen wurde. Übergießt man das so behandelte ZnO (9) oder ZnO (10) mit verdünnter Salzsäure, so zeigen sich hier noch einige kleine Gasbläschen, die auch nach längerem Erhitzen des Präparates stets auftreten. Sie bestehen aber wohl nicht aus CO_2 , sondern aus der Luft, die aus den Hohlräumen der porösen Substanz entweicht.

ZnO (11) wurde ebenso dargestellt wie ZnO (9), nur war die unter 100° bei Atmosphärendruck ausgeführte Zersetzung des Carbonats unvollständig.

ZnO (12). Eine mit Ammoniak versetzte Zinknitratlösung wurde unter Kohlendioxyddruck geschüttelt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, bei 360° zersetzt und dann auf 1000° gebracht.

ZnO (13). Metallisches Zink wurde im Tiegel über dem Bunsenbrenner verbrannt. Man erhält dabei feste Klumpen, die zweifellos noch unverbranntes Zink enthalten.

ZnO (14). Die Versuche mit ZnO (13) sind wegen der Inhomogenität des Materials nicht einwandfrei. Ein einheitliches Produkt wurde auf folgendem Wege gewonnen: In einem elektrischen Ofen befand sich ein Tiegel mit Zink. Der Ofen wurde so hoch geheizt, daß das Zink verdampfte. Die Verbrennung des Dampfes an der Luft ergab ein weißes, flockiges Oxyd.

ZnO (15). Zum Vergleich mit ZnO (13) wurde auch Zinkstaub auf seine katalytische Wirksamkeit untersucht. Es muß daher berücksichtigt werden, daß Zinkstaub immer Zinkoxyd enthält. Der in der vorliegenden Untersuchung benutzte Zinkstaub enthielt etwa 15% Zinkoxyd.

Die katalytische Wirksamkeit der verschiedenen Zinkoxyde mit Bezug auf den Methanolzerfall

Mit der Zersetzung von Methylalkohol an Zinkoxydkontakten hat sich eine ganze Reihe von Forschern beschäftigt. Es kann hier

nur eine geringe Anzahl von Arbeiten ausgewählt und einleitend besprochen werden.

Methylalkohol zersetzt sich beim Überleiten über Zinkoxyd im wesentlichen zu Wasserstoff und Kohlenmonoxyd. Daneben werden geringfügige Mengen von Kohlendioxyd, Methan, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sowie Formaldehyd und Methylformiat gebildet. Die erstgenannten Zersetzungsprodukte entsprechen durchaus der Umkehrung der Methanolsynthese der B. A. S. F.¹⁾, bei der aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Methanol synthetisiert wird. Dabei werden nach dem Patent Drucke oberhalb 50 Atm. und Temperaturen zwischen 200 und 600° angewandt.

Von den Forschern, die sich mit der katalytischen Zersetzung des Methanols beschäftigten, sind vor allem zu nennen: H. DOHSE²⁾, G. F. HÜTTIG und I. FEHÈR³⁾, und G. F. HÜTTIG mit O. KOSTELITZ und I. FEHÈR⁴⁾.

Nach DOHSE ist der Methanolzerfall am Zinkoxydkontakt eine Folgereaktion von zwei Stufen. In der ersten tritt ein Zerfall in Wasserstoff und Formaldehyd ein, der seinerseits in der zweiten Stufe in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerfällt. Bei Untersuchungen monomolekularer Methanolfilme wurde gefunden, daß beide Stufen monomolekulare Reaktionen darstellen. Wenn keine Nebenreaktionen stattfinden, müßten 33 Vol.-% Kohlenoxyd vorhanden sein. Es werden jedoch stets weniger als 33% gefunden.

Von den Vorgängen am Zinkoxydkontakt kann man sich auf Grund der bisherigen Untersuchungen folgende Vorstellung machen: Die Methylalkoholmoleküle werden von der Oberfläche des Zinkoxyds adsorbiert. Der Zerfall der Moleküle tritt jedoch nur an den aktiven Stellen ein. Ihre Zersetzungsprodukte Kohlenoxyd und Wasserstoff verlassen den Kontakt. An Stelle des zerfallenen Moleküls schiebt sich sofort ein neues Methylalkoholmolekül, so daß immer die gleiche Anzahl an den aktiven Stellen adsorbiert ist, wodurch sich erklärt, daß überschüssiger Methanoldampf ohne Einfluß ist, und daß in gleicher Zeit stets gleiche Mengen zerfallen.

Die verschieden dargestellten Zinkoxyde unterscheiden sich nun kraß hinsichtlich ihrer katalytischen Wirksamkeit, mithin also der

¹⁾ D. R. P. 415686, 1923.

²⁾ H. DOHSE, Z. phys. Chem. B 8 (1930), 159.

³⁾ G. F. HÜTTIG u. I. FEHÈR, Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 129.

⁴⁾ G. F. HÜTTIG, O. KOSTELITZ u. I. FEHÈR, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 206.

Zahl ihrer aktiven Stellen bei gleicher Oxydmenge. Zur Definition des katalytischen Wirkungsgrades haben G. F. HÜTTIG und I. FEHÈR eine besondere Größe eingeführt, die den Charakter einer Materialkonstanten hat. Sie wird gemessen durch die Gewichtsmenge des reagierenden Ausgangsstoffes (z. B. Methylalkohol), die von der Gewichtseinheit des Katalysators in der Zeiteinheit zum Zerfall gebracht wird. Auf die Reaktion selbst haben Beimischungen wie Argon, Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlenoxyd keinerlei Einfluß. Der Grund dafür ist, daß diese Gase vom Zinkoxyd nicht nennenswert adsorbiert werden. Wäre das der Fall, so käme die Zersetzungsreaktion in kurzer Zeit zum Stehen, da die beiden letzten Gase als Hauptreaktionsprodukte des Methanolzerfalls erscheinen und in kurzer Zeit den nachfolgenden Methylalkoholmolekülen den Weg zu den aktiven Zentren versperren würden. Ganz anders steht es mit Beimischungen von Wasserdampf oder Kohlendioxyd zum Reaktionsgas. Wasserdampf vergiftet den Katalysator vorübergehend. Leitet man eine Zeitlang reinen Methanoldampf über den Katalysator, so wird er regeneriert. Der Zusatz von Kohlendioxyd bedingt eine bedeutende Erhöhung der Aktivität, es entspricht dies dem im ZnO (10) vorliegenden Fall, bei dem diese Steigerung durch die nicht vollständige Zersetzung von Zinkcarbonat bewirkt wird.

Für die Ausführung von Zersetzungsversuchen kann man zwei Wege einschlagen, die „statische“ und die „dynamische“ Anordnung. Bei der statischen Anordnung wird in einem allseitig geschlossenen Katalysatorraum von konstanten Volumen eine bestimmte Menge Methylalkohol umgesetzt. Die Resultate werden dabei durch Messung des Druckes gewonnen. Diese statische Anordnung wurde von DOHSE benutzt. Die dynamische Methode läßt den Katalysatorraum von konstanten Volumen bei Atmosphärendruck vom Methylalkoholdampf durchströmen. Der Vorteil dieser Methode liegt im Fehlen von Druckunterschieden. Die Reaktionsprodukte verlassen sofort den Katalysatorraum, können also nicht, wie bei der statischen Anordnung, den Ablauf der Reaktion verschieben. Diese Methode wurde außer von G. F. HÜTTIG auch von K. FROHLICH, M. R. FENSKE und D. QUIGGLE¹⁾ angewandt. Die in der vorliegenden Arbeit benutzte Apparatur wurde bereits vor der HÜTTIG'schen Arbeit in Anlehnung an diejenige von K. FROHLICH und Mitarbeitern entwickelt.

¹⁾ K. FROHLICH, M. R. FENSKE u. D. QUIGGLE, Ind. Eng. Chem. 20 (1928), 648.

Die Apparatur für die katalytischen Zersetzungsversuche (Fig. 2)

An ein weites Rohr Z war eine in Teile von $0,05\text{ cm}^3$ geteilte Bürette M angeschmolzen, aus der der Methylalkohol verdampft wurde. Die Heizung wurde durch Dampf von Tetrachlormethan, das im Gefäß S siedete, bewirkt. Der im Kölbchen gebildete Dampf wurde durch das Rohr R_1 von oben in den Dampfmantel D geführt, so daß die Stelle der größten Wärme an der Oberfläche des Methanols lag. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß in dem um 12° über seinen Siedepunkt erhitzten Methylalkohol leicht Siedeverzug entstand, wenn die Erwärmung der Bürette direkt von unten erfolgte. Der in einem Rückflußkühler kondensierte Heizdampf lief durch den Dampfraum D wieder in das Siedekölbchen zurück. Die Einfüllung des Methanols erfolgte durch einen über der

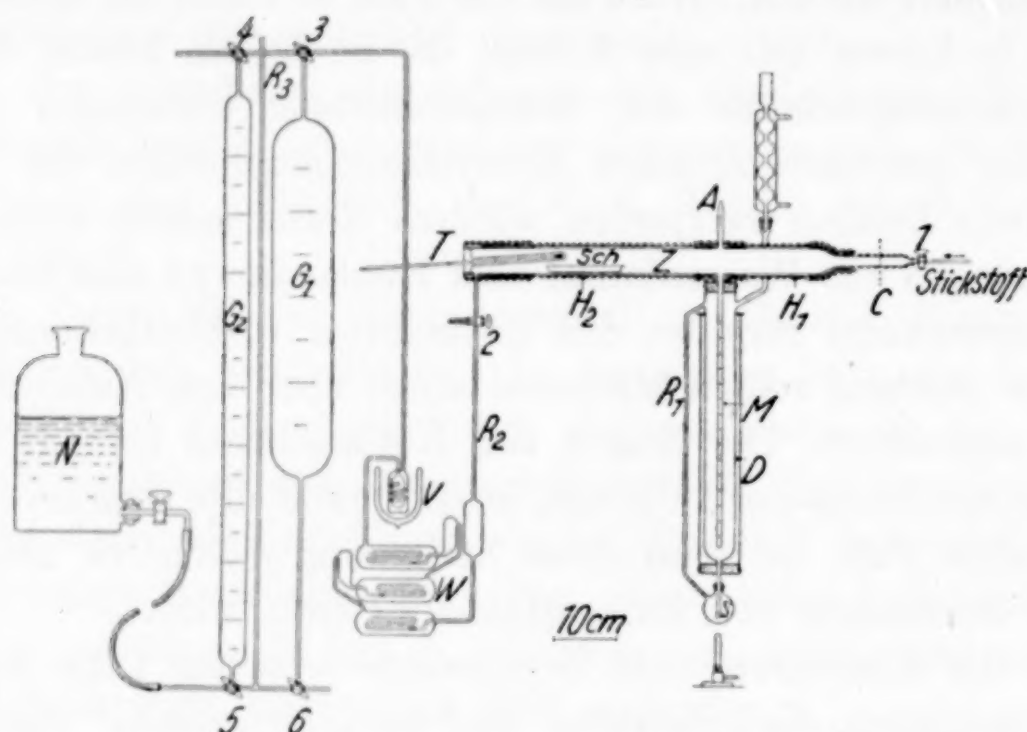


Fig. 2. Apparatur zur Untersuchung der katalytischen Wirksamkeit

Meßbürette M befindlichen Ansatz A , der nach jeder Füllung wieder zugeschmolzen wurde. Ebenso wurde zur Einführung des Katalysatorschiffchens das Rohr Z an der Stelle C abgesprengt, um dann wieder mit dem Handgebläse angesetzt zu werden. Auf diese Weise ließen sich die mit der Anbringung eines Schliffes verbundenen Unsicherheiten, wie Undichtigkeit oder Vergiftung des Katalysators durch Fettdämpfe, vermeiden. Das Zersetzungsgefäß Z trug am anderen Ende eine Einschmelzung, die das Thermometer T aufnahm. Es befand sich über dem Schiffchen Sch , um auch wirklich dessen Temperatur genau feststellen zu können. Zur Gewährleistung einer möglichst gleichmäßigen Erwärmung war die Heizwicklung nicht um das Reaktionsrohr Z direkt, sondern auf einen zweiteiligen Mantel H_1 und H_2 aufgewickelt, der auf dem Rohre durch Asbestpappe befestigt wurde. Die Heizwicklung erstreckte sich vom Hahn 1, durch den vor dem Versuch trockener reiner Stickstoff zur Verdrängung der Luft eingeleitet wurde, bis zum Ansatz des Ableitungsrohres R_2 . In diesem befand sich der Schwanzhahn 2, durch den die Zersetzungsprodukte beim Konstantmachen des Katalysators abgeleitet werden konnten. An das Rohr R_2 schlossen sich die drei Waschflaschen W , deren erste mit Wasser, deren dritte mit Methylalkohol und deren zweite mit einem Gemisch beider im Verhältnis 1 : 1 beschickt

war. Überschüssige Methanoldämpfe oder flüchtige Zersetzungsprodukte, die durch die Waschflaschen hindurchgelangten, wurden in der mit Aceton-Kohlensäureschnee gekühlten Vorlage *V* kondensiert. Die Gase, deren Volumen bestimmt werden sollte, konnten je nach ihrer Menge in den 4 Liter fassenden Gasometer *G*₁ oder in das erheblich engere, nur 1 Liter aufnehmende Gasometerrohr *G*₂ geleitet werden. Die Zuleitung konnte durch die Dreiwegehähne 3 und 4 geregelt werden. Die Gasometer waren mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt, die durch das Gas in das an einem Kurbelaufzug hängende Niveaugefäß *N* gedrückt wurde. Zur Ablesung wurde, — um eine Messung bei Über- oder Unterdruck zu vermeiden, — das Niveaugefäß so gestellt, daß die Höhe der Sperrlösung im Rohre *R*₃, das mit den Gasometern und dem Niveaugefäß in Verbindung stand, dieselbe wie im Meßgasometer war. Der nicht gebrauchte Gasometer wurde durch einen der darunterliegenden Dreiwegehähne 5 oder 6 abgesperrt.

Die Versuchsbedingungen waren bei allen Untersuchungen die gleichen. Die Temperatur des Katalysatorraumes betrug 360°. Aus der Methanoldbürette verdampften im Zeitraum von 6 Minuten durchschnittlich 0,32 cm³. Vor Beginn jedes einzelnen Versuches wurde bis zu Einstellung einer konstanten Zersetzung 30 Minuten lang Methanoldampf unter Heizen über den Katalysator geleitet. Die stets angewandte Katalysatormenge betrug 0,43 g. Im Gegensatz zu HÜTTIG wurde auf jedes Anteigen verzichtet, da dadurch eine chemische Veränderung der Oberfläche der Kristallite und mithin auch eine Veränderung ihrer katalytischen Wirksamkeit hervorgerufen wird. Der Katalysator wurde nur möglichst gleichmäßig immer in dem gleichen Schiffchen verteilt. Vor Beginn des eigentlichen Versuches wurde die Luft aus der Apparatur durch gereinigten Stickstoff verdrängt. Zum Schluß des Versuches wurden die restlichen Zersetzungsprodukte aus der Apparatur durch dasselbe Gas vertrieben. Bei den ersten Untersuchungen wurden nun sämtliche Zersetzungsprodukte bestimmt, doch wurde im weiteren Verlauf der Arbeit hiervon Abstand genommen. Da das Ziel der vorliegenden Untersuchungen der Vergleich der katalytischen Wirksamkeit der verschieden hergestellten Katalysatoren war, genügte es, jeweils die Gasmenge zu bestimmen, die unter strengster Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen mit dem betreffenden Katalysator erhalten wurde. Es wurde nun so verfahren, daß in Abständen von je 6 Minuten die im Gasometer angesammelte Gasmenge bestimmt wurde. Aus dem Mittelwert der Ablesungen einer Stunde wurden dann die Zahlen ermittelt, die in der Tabelle angegeben sind. Ursprünglich waren die Beobachtungen über eine längere Zeit ausgedehnt worden, da sich jedoch zeigte, daß die abgelesenen Werte konstant blieben, konnten die Versuche auf eine Stunde beschränkt

werden. Der zunächst angewandte Methylalkohol war über den Oxalsäureester gereinigt und dann noch dreimal durch eine Widmerkolonne fraktioniert worden. Aber auch das Methanol „Kahlbaum“ pro analysi genügte den Anforderungen und konnte unbedenklich für die Versuche herangezogen werden. Die mit den verschiedenen Zinkoxyden erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Nr.	Herstellung ¹⁾	Kat. Wirksamkeit (rel. Gasmenge in cm ³)	Lumineszenz
1	ZnO/NO ₄ , reinst	1	orangerot
2	ZnO/NO ₃ , KAHLBAUM	1	„
3	ZnO/NO ₃ , langsam zersetzt	34	„
4	{ ZnO/MERCK, spez. schwer 24 Stunden gemörsert }	2,5	„
5	{ ZnO/MERCK, spez. schwer 76 Stunden gemörsert }	22	„
6	ZnO(2) ausgewaschen	4	„
7	{ ZnO/H ₂ O; ZnO(2) 24 Stdn. mit H ₂ O geschüttelt }	200	nicht merklich
8	ZnO/Hydroxyd aus Nitrat	145	„
9	ZnO/CO ₃ ; ZnO(2)H ₂ O + CO ₂	210	„
10	ZnO/MERCK auf nassem Wege	270	„
11	{ Zinkcarbonat (9) unvollst. zers. unter 100° bei Atmosphärendruck }	320	„
12	{ ZnO/bas. Carbonat aus Nitrat 1000° }	—	„
13	ZnO durch Verbr. von Zn	4,5	schwach grünlich
14	{ ZnO durch Verbr. von Zn-Dampf }	29,5	schwach rötlich
15	Zinkstaub	23	—

Kristallitgröße, Korngröße und Oberfläche

Nach den zahlenmäßigen Ergebnissen des vorhergehenden Abschnittes zu urteilen, scheint ein gewisser Zusammenhang zwischen der katalytischen Wirksamkeit der verschiedenen Zinkoxyde und ihrer Lumineszenzfähigkeit vorhanden zu sein. In dem nachfolgenden Abschnitt sollen nunmehr diejenigen Eigenschaften der Zinkoxyde untersucht werden, von denen man weiß, daß sie für die katalytische Wirksamkeit wesentlich sind. Um den Umfang dieser Untersuchung einzuschränken, wurde sie nur für die extrem gelagerten Fälle durchgeführt.

¹⁾ Sämtliche Präparate wurden, wenn nichts anderes angegeben, bei 360° im Vakuum ausgeheizt.

1. Kristallstruktur, Kristallitgröße und Oberfläche

Von den Oxyden (1), (2), (4), (5), (8), (9) und (10) wurden Strukturdiagramme nach DEBYE und SCHERRER hergestellt. Die Diagramme wurden mit einem Kameradurchmesser von 163 mm mit Cu-K-Strahlung aufgenommen. Die Aufnahmen zeigten, daß alle Oxyde gleiche Struktur besitzen. Weiterhin ließen die Diagramme erkennen, daß sich die Oxyde in den Kristallitgrößen charakteristisch unterscheiden. Die katalytisch stark wirksamen aus Hydroxyd oder Carbonat hergestellten Oxyde gaben relativ breite Linien, sind also sehr feinkristallin und bestehen, nach der starken Gesamtschwärzung der Filme zu urteilen, teilweise aus amorpher Substanz. Die katalytisch wenig wirksamen, durch thermische Zersetzung hergestellten Oxyde sind dagegen ausgesprochen grobkristallin, wie an den besonders intensiven Reflexpunkten auf den Linien der Diagramme (2), (4) und (5) zu erkennen war. Das Präparat (1), das durch besonders vorsichtige thermische Zersetzung von Zinknitrat im Vakuum gewonnen wurde, gab diese Reflexpunkte weniger ausgeprägt, ist also in der Kristallitgröße gleichmäßiger. Die Korngröße der Präparate (1) und (2) wurde durch Mörsern im Achatmörser mit der Hand auf diejenige des Präparates (9) gebracht. Im Gegensatz zu Präparat (9) waren aber die Interferenzlinien von (1), (2), (4) und (5) sehr scharf, wodurch zum Ausdruck kommt, daß die Korngröße von der Kristallitgröße scharf unterschieden werden muß. Bei der thermischen Zersetzung von Zinknitrat läßt sich, wie auf S. 53 beschrieben, ein teilweises Schmelzen trotz aller Vorsichtsmaßnahmen kaum vermeiden. Man hat daher große Kristallite zu erwarten, so daß anzunehmen ist, daß im Fall der aus Nitrat gewonnenen Oxyde die Kristallitgröße mit der Korngröße größenordnungsmäßig identisch ist. Bei den aus Hydroxyd bzw. aus Carbonat hergestellten Oxyden ist das jedoch, wie bereits rein qualitativ aus dem Röntgenbefund zu ersehen war, nicht der Fall.

Es wurde nun die Durchführung einer Bestimmung der bei den verschiedenen Präparaten vorliegenden durchschnittlichen Kristallitgröße und Kristallitoberfläche auf Grund der Breite der Interferenzlinien versucht.

Für die Halbwertsbreite wurde von SCHERRER¹⁾ eine Formel errechnet. Danach beträgt die Halbwertsbreite im Winkelmaß:

¹⁾ P. SCHERRER in R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie S. 397, Leipzig 1920.

$$B = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{A} \cdot \frac{1}{\cos \frac{\vartheta}{2}}$$

B läßt sich vermessen. Es ist gleich der in Millimeter gemessenen Breite B_{mm} der Linie zwischen den Punkten, in denen die Intensität die Hälfte der Maximalintensität beträgt, dividiert durch den Kameraradius: $B = B_{mm} \cdot \frac{2}{D_K}$ (D_K = Kameradurchmesser = 163 mm). λ ist die benutzte Wellenlänge, im vorliegenden Fall $\text{Cu-K}_\alpha = 1537 \cdot 10^{-10}$ mm. ϑ ist der Glanzwinkel ($n\lambda = 2d \sin \vartheta$) und A die zu errechnende Kantenlänge der würfelförmig gedachten Kristallite.

$$\begin{aligned} A &= 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \lambda \cdot \frac{1}{\cos \vartheta} \cdot \frac{1}{B} \\ &= 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \lambda \cdot \frac{1}{\cos \vartheta} \cdot \frac{1}{B_{mm}} \cdot \frac{D_K}{2} \\ &= \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \lambda \cdot D_K \cdot \frac{1}{\cos \vartheta} \cdot \frac{1}{B_{mm}}. \end{aligned}$$

Diese Formel gilt unter zwei Voraussetzungen:

1. Die Kristallpulverstäbchen in der Kamera müßten unendlich dünn und
2. die Röntgenstrahlung parallel sein.

Beide Voraussetzungen sind praktisch nicht realisierbar. SCHERRER gibt eine Methode an, um unter der Annahme, daß das Kristallpulverstäbchen nach allen Richtungen gleichmäßig strahlt, die durch beide Umstände hervorgerufene Linienverbreiterung zu eliminieren. Nach BRILL¹⁾ führt die SCHERRER'sche Methode jedoch nur in bestimmten Fällen zu richtigen Werten. Dagegen ergeben nach BRILL in geeigneter Weise umgestaltete Formulierungen von v. LAUE²⁾ mit dem Experiment besser in Einklang stehende Resultate³⁾.

Im vorliegenden Fall wurde zur Kristallitgrößenbestimmung ein von allen theoretischen Erwägungen unabhängiger Weg eingeschlagen. Die abgesehen von der Kristallitverkleinerung, durch die oben gekennzeichneten Umstände hervorgerufene Linienverbreiterung wurde

¹⁾ R. BRILL, Z. Kristallogr. 68 (1928), 387.

²⁾ M. v. LAUE, Z. Kristallogr. 64 (1926), 115.

³⁾ Die Methode wurde weiter vervollkommenet durch R. BRILL u. H. PELZER, Z. Kristallogr. 72 (1929), 398; 74 (1930), 147; R. BRILL, Z. Kristallogr. 75 (1930), 217.

durch die einfache Annahme eliminiert, daß die Präparate (1), (2), (4) und (5) nur Kristallite von solcher Größe enthalten, daß keine meßbaren Linienverbreiterungen mehr hervorgerufen werden. Unter dieser Voraussetzung errechnen sich die Halbwertsbreiten der infolge der Kristallitverkleinerung hervorgerufenen Linienverbreiterung, indem man von der experimentell ausgemessenen Halbwertsbreite einer bestimmten Linie die durchschnittliche Halbwertsbreite der gleichen Linie der Diagramme (1), (2), (4) und (5) subtrahiert¹⁾.

Die Photometrierungen wurden mit dem Registrierphotometer des Leipziger Physikalischen Instituts vorgenommen²⁾. Die unter allen Vorsichtsmaßnahmen ausgewerteten Photometerkurven³⁾ ergaben für die von 101 reflektierte Strahlung folgende Werte (Tabelle 2):

Tabelle 2

Präparat	Gemessene Halbwertsbreiten in mm
1	0,72
2	0,76
4	0,74
5	0,70
9	1,00
10	1,12

Durchschnitt 0,73 mm

Subtrahiert man nun den Durchschnittswert 0,73 mm von den Halbwertsbreiten der Präparate (9) und (10), so erhält man die in Tabelle 3 angegebenen Werte.

Tabelle 3

Präparat	Halbwertsbreiten der durch kleine Kristallitdimensionen hervorgerufenen Linienverbreiterung in mm
9	0,27
10	0,39

Diese Werte wurden als B_{mm} in die oben angeführte Gleichung für A eingesetzt und A berechnet.

Dabei ergaben sich folgende Werte (Tabelle 4):

¹⁾ Dieses additive Vorgehen ist sicher nicht ganz korrekt (vgl. M. v. LAUE, l. c. S. 142). Es ist beabsichtigt, auf diesen Gegenstand in einer besonderen Mitteilung gemeinsam mit E. SCHIEBOLD zurückzukommen.

²⁾ Die Verff. danken Herrn Dr. L. BEWLOGUA vom phys. Institut der Universität Leipzig für die Herstellung der Photometerkurven.

³⁾ Übersetzungsverhältnis des Registrierphotometers 1:25.

Tabelle 4

Präparat	Kristallitdurchmesser in cm
9	$4,62 \cdot 10^{-6}$
10	$3,20 \cdot 10^{-6}$

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Kristallite Würfel-
form haben, wurde die Oberfläche berechnet. Unter dieser Annahme
haben

$$A^3 \text{ cm} \cdot \sigma \text{ g eine Oberfläche von } 6 \cdot A^2 \text{ cm}^2$$

$$(\sigma = \text{spezifisches Gewicht von ZnO} = 5,6).$$

Demnach hat 1 g des Oxyds die Oberfläche

$$\Omega_{1 \text{ g}} = \frac{6 A^2}{A^3 \cdot \sigma} = \frac{6}{A \cdot \sigma}.$$

Die errechneten Werte sind in Tabelle 5 angegeben:

Tabelle 5

Präparat	Oberflächen von 1 g in cm ²
9	$2,3 \cdot 10^5$
10	$3,4 \cdot 10^5$

Von einer Bestimmung der Kristallitform durch Berücksichtigung
mehrerer Netzebenenscharen wurde im vorliegenden Fall abgesehen.

Die vorstehenden Erfahrungen (Kristallite mit Durchmessern unterhalb μ)
scheinen zunächst mit Beobachtungen in Widerspruch zu stehen, die von
FRICKE und ACKERMANN¹⁾ an Zinkoxyden gemacht wurden, die aus Zinkhydroxyd
bei verschiedenen Temperaturen erhalten worden waren. Obgleich diese Zink-
oxyde verschiedene Lösungswärmen zeigten, war in den Diagrammen eine zu-
nächst erwartete Linienverbreiterung²⁾ nicht festzustellen³⁾, dagegen wies ein
stärkerer Intensitätsabfall nach höheren Indizes auf eine Netzebenenauflockerung
hin, woraus sich der höhere Energieinhalt zwanglos erklären würde. Der Wider-
spruch zwischen den FRICKE'schen und unseren Präparaten dürfte durch die ver-
schiedene Herstellungsweise bedingt sein. Das Ausgangsmaterial für die ersteren
war Zinkhydroxyd, das durch Verdünnen von Natriumzinkatlösung gewonnen
worden war. Hierbei ist ein Einschluß von geringen Mengen Natriumhydroxyd
durch das Zinkhydroxyd kaum zu vermeiden. Bei der folgenden Entwässerung
dürften diese Einschlüsse dann als Kristallisationsmittel die Ausbildung größerer
Kristallite begünstigen. Im Fall unseres Zinkoxyd (9) dagegen war Oxyd aus
Nitrat Ausgangsmaterial, das solange mit Wasser und Kohlendioxyd behandelt
wurde, bis jegliche Lumineszenzfähigkeit verschwunden war (Kriterium für die

¹⁾ R. FRICKE u. P. ACKERMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 182.

²⁾ R. FRICKE u. B. WULLHORST, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 138.

³⁾ Übersetzungsverhältnis des Photometers 1:5 und 1:2.

Durchreaktion), um darauf durch thermische Zersetzung wiederum in Zinkoxyd zurückverwandelt zu werden. Ein Kristallisationsmittel ist in unserem Fall also nicht vorhanden, da die letzten Reste Zinknitrat bei der Reaktion mit Wasser und Kohlendioxyd auf einen unmerklichen Rest zurückgegangen sein dürften.

2. Bestimmung der Oberfläche durch Wägung und Auszählung

Eine solche Bestimmung hat nur dann Sinn, wenn die unter dem Mikroskop auszuzählenden Teilchen kompakt sind und keine Hohlräume enthalten. Das dürfte bei den aus Nitrat hergestellten Oxyden (1), (2), (4) und (5) der Fall sein, nicht aber bei den aus Hydroxyd bzw. Carbonat hergestellten Oxyden (8), (9) und (10).

Eine Auszählung und Wägung wurde durchgeführt bei den Präparaten (2), (4) und (5). Es wurde zunächst versucht, das Oxyd auf einem Deckglas durch Ausstreichen gleichmäßig zu verteilen, auf der Mikrowaage zu wägen und die Gesamtzahl der auf dem Deckglas befindlichen Teilchen unter dem Mikroskop auszuzählen. Der Weg war nicht gangbar, da eine gleichmäßige Verteilung des Oxyds auf diesem Wege nicht möglich ist. Erfolg brachte die Aufschlammung des Oxyds. Es wurde folgendermaßen vorgegangen:

In 200 cm³ Benzol wurden 0,1 g ZnO (2) suspendiert und nach kräftigem Umschütteln ein Teil der Aufschlammung so schnell wie möglich in eine Pipette gesaugt. Hiervon läßt man eine bestimmte Menge auf ein Deckglas fließen. Der Tropfen breitet sich darauf ganz gleichmäßig aus, ohne über die Ränder hinauszulaufen. Nach dem Verdunsten des Benzols wird das Deckgläschen unter das Mikroskop gebracht und die Teilchenzahl in 100 kleinen Quadraten der Strichplatte ausgezählt. Es wurden abpipettiert 0,09 cm³ und auf einem Deckglas von 324 mm² Fläche verteilt. Beträgt nun die Anzahl der im Durchschnitt auf ein Quadrat von 0,0004 mm² kommenden Teilchen m , so ist die Gesamtzahl der auf dem Deckglas befindlichen Teilchen

$$n = \frac{m \cdot 324}{0,0004}$$

und ihr Gewicht

$$G = \frac{0,1 \cdot 0,09}{200} \text{ g} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ g}.$$

Die aus einer großen Anzahl von Zählungen (bis 1000 Zählungen) erhaltenen Mittelwerte sind in Tabelle 6 angegeben:

Tabelle 6
Teilchenzahlen

Präparat	m	n
2	0,65	$5,3 \cdot 10^4$
4	1,27	$1,03 \cdot 10^5$
5	1,90	$1,54 \cdot 10^5$

Für die Berechnung der Oberfläche muß man bezüglich der Gestalt der Teilchen eine bestimmte Annahme machen. Unter Voraussetzung würfelförmiger Teilchen von der durchschnittlichen Kantenlänge w und dem spezifischen Gewicht σ ($\sigma_{\text{ZnO}} = 5,6$) ist das Gewicht:

$$G = n \cdot w^3 \cdot \sigma$$

und die Oberfläche:

$$\Omega_G = n \cdot 6 \cdot w^2.$$

Daraus folgt:

$$\Omega_G = \frac{6 \cdot n^{1/3} \cdot G^{2/3}}{\sigma^{2/3}}$$

und die Oberfläche für ein Gramm:

$$\Omega_{1g} = \frac{6 \cdot n^{1/3}}{G^{1/3} \cdot \sigma^{2/3}}.$$

Die Einsetzung der Zahlenwerte für n , G und σ ergibt die in Tabelle 7 angegebenen Oberflächen.

Tabelle 7
Oberflächen pro 1 g ZnO (aus Wägung und Auszählung bei Würfelform)

Präparat	1 g
2	$4,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^2$
4	$5,3 \cdot 10^3 \text{ „}$
5	$6,1 \cdot 10^3 \text{ „}$

Setzt man für die Gestalt der Teilchen Kugelform voraus, so verkleinert sich die Oberfläche im Verhältnis 4,9/6. Die Werte der Tabelle 7 gehen dann über in die Werte der Tabelle 8.

Tabelle 8
Oberflächen pro 1 g ZnO (aus Wägung und Auszählung bei Kugelform)

Präparat	1 g
2	$3,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^2$
4	$4,3 \cdot 10^3 \text{ „}$
5	$5,0 \cdot 10^3 \text{ „}$

Es ist anzunehmen, daß die wahren Werte der Oberflächen zwischen den Grenzwerten für die Würfel- und die Kugelform liegen.

3. Fallgeschwindigkeit

Zwischen dem Durchmesser einer Kugel und der stetigen Fallgeschwindigkeit, mit der sie in einer Flüssigkeit fällt, besteht unter gewissen Voraussetzungen die Beziehung:

$$6 \pi \eta r a = \frac{4}{3} \pi r^3 g (\sigma - s).$$

Hierbei sind:

s = spezifisches Gewicht der Flüssigkeit

σ = spezifisches Gewicht des fallenden Teilchens

η = Viskosität der Flüssigkeit

g = Erdbeschleunigung

a = Fallgeschwindigkeit des Teilchens

r = Radius des Teilchens.

Aus obenstehender Formel errechnet sich:

$$r^2 = \frac{6 \pi \eta \cdot 3 a}{\pi g (\sigma - s) \cdot 4} = \frac{9 \eta a}{2 g (\sigma - s)}.$$

Die Oberfläche ergibt sich aus:

$$\left. \begin{aligned} G &= \eta \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \\ \Omega_G &= \eta \cdot 4 \pi r^2 \end{aligned} \right\} \Omega_G = \frac{3 G}{r \sigma}$$

und

$$\Omega_{1g} = \frac{3}{r \cdot \sigma} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{2 g (\sigma - s)}{\eta \cdot a}.$$

Die Fallgeschwindigkeit wurde für ZnO (2), (4) und (5) in Wasser bestimmt. Die Oxyde aus Hydroxyd und Carbonat sind für diese Methode ebenso ungeeignet wie für die Auszählung, was bereits dort begründet wurde. In einem möglichst dünnwandigen Reagenzglas wurde das Oxyd in Wasser aufgeschlämmt und die Fallzeit der in der Sehebene des Beobachtungsmikroskopes fallenden Teilchen über eine Strecke von 0,24 mm gemessen. Der Durchschnitt aus den Fallzeiten einer großen Teilchenzahl (etwa 120 Teilchen) bildet die Grundlage der Berechnung. Für die Ausführung der Messung ist es wesentlich, daß die Temperatur innerhalb und außerhalb des Reagenzglases konstant gehalten wird. Eine höhere Außentemperatur bewirkt eine Verlangsamung der fallenden Teilchen, während eine niedrigere Außentemperatur dazu führt, daß die Teilchen schneller fallen. Die Messungen wurden daher in einem besonders gebauten, erschütterungsfrei aufgestellten und durch fließendes Wasser von

21° temperaturkonstant gehaltenen Thermostaten ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben:

Tabelle 9
Fallgeschwindigkeiten

Präparat	<i>a</i>
2	$1,75 \cdot 10^{-3}$ cm/sec
4	$1,23 \cdot 10^{-3}$ „
5	$8,6 \cdot 10^{-4}$ „

Mit Hilfe dieser Werte und

$$s \text{ (spez. Gewicht von H}_2\text{O bei 21°)} = 0,998$$

$$\sigma \text{ („ „ „ ZnO)} = 5,6$$

$$\eta \text{ (Viskosität „ H}_2\text{O „ 21°)} = 0,0098$$

$$g \text{ (Fallbeschleunigung)} = 981 \text{ cm/sec}^2$$

wurden die Oberflächen berechnet (Tabelle 10):

Tabelle 10
Oberflächen (aus Fallgeschwindigkeit in Wasser)

Präparat	Ω_{1g}
2	$4,1 \cdot 10^3$ cm ²
4	$4,9 \cdot 10^3$ „
5	$5,8 \cdot 10^3$ „

Die erhaltenen Resultate stimmen also mit den durch Wägung und Auszählung erhaltenen Werten recht gut überein.

4. Die Schütt- und Rüttelgewichte

Für die Bewertung der Zerteilungsform von festen Körpern werden häufig die Schütt- und Rüttelgewichte herangezogen. Eine Kritik der dadurch erreichbaren Kennzeichnung wurde kürzlich von GONELL¹⁾ gegeben.

Eine Bestimmung der Rüttelgewichte wurde für die Oxyde (2), (4), (5), (8), (9) und 10) in der Weise ausgeführt, daß ein Wägeschälchen bestimmten Inhalts unter Aufklopfen des Gläschens mit Oxyd gefüllt und dann gewogen wurde. Es wurden folgende Werte für die Rüttelvolumen ermittelt:

Tabelle 11

Präparat	Rüttelvolumen	Präparat	Rüttelvolumen
2	0,298 cm ³ /g	8	0,736 cm ³ /g
4	0,343 „	9	1,550 „
5	0,359 „	10	2,56 „

¹⁾ H. W. GONELL, Chem. Fabr. 6 (1933), Nr. 7, S. 77.

Zu einer Bestimmung der Größe der Oberfläche können diese Zahlen nicht herangezogen werden. Eine Substanz, die in kompaktem Zustand das Volumen V einnimmt, erhalte z. B. durch eine Aufteilung in n gleiche Teilchen ein Rüttelvolumen $V \cdot F$. Wird nun jedes einzelne Teilchen in weitere n -Teilchen aufgeteilt, die Gesamtzahl der Teilchen also auf n^2 erhöht, so erlangt damit jedes einzelne Teilchen für sich das Volumen $V/n \cdot F$, d. h. es ergibt sich für das Gesamtvolumen wiederum $V \cdot F$. Das Rüttelvolumen wird also, wenn keine besonderen Einflüsse hinzukommen, bei immer weiter gesteigerter Aufteilung nahezu unverändert bleiben.

Bei lückenloser Raumerfüllung nimmt 1 g eines Körpers vom spezifischen Gewicht σ einen Raum von $1/\sigma \text{ cm}^3$ ein. Teilt man nun diese Menge in eine sehr große Zahl von sehr kleinen Teilchen auf und nimmt an, daß die einzelnen Teilchen Kugelform haben, so würde unter der Voraussetzung einer einfachen kubischen Kugelpackung das Volumen von dem der kompakten Kugel auf dasjenige des umschriebenen Würfels wachsen. 1 g des betreffenden Körpers würde nach dieser Aufteilung ein Volumen einnehmen von

$$\frac{1}{\sigma} \cdot \frac{8}{\frac{4}{3} \pi} \text{ cm}^3/\text{g} \quad (\text{einfache kubische Kugelpackung}).$$

Die einfache Kugelpackung ist eine recht labile Anordnung. Unter der Voraussetzung idealer kompakter Kugeln werden sich diese bei genügend langem Rütteln in dichtester Kugelpackung anordnen. Unter dieser Voraussetzung würde 1 g des Körpers ein kleineres Volumen einnehmen. Es beträgt:

$$\frac{1}{\sigma} \cdot \frac{8}{\frac{4}{3} \pi} \cdot \frac{5,7}{8} \text{ cm}^3/\text{g} \quad (\text{dichteste kubische Kugelpackung}).$$

Berechnet man nun die Raumerfüllung für Zinkoxyd ($\sigma = 5,6$), so ergibt sich unter Voraussetzung einfacher kubischer Kugelpackung die Raumerfüllung $0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$, und unter Voraussetzung dichtester kubischer Kugelpackung die Raumerfüllung $0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ein Vergleich dieser Werte mit den experimentell gefundenen Werten der Tabelle 11 zeigt, daß das Rüttelvolumen des Oxyds (4) mit dem für die einfache kubische Kugelpackung errechneten Werte nahezu übereinstimmt. Das Volumen des Oxyds (2) liegt zwischen den Werten für die einfache und die dichteste Kugelpackung.

Das Volumen des Oxyds (5) ist etwas größer als das der einfachen Kugelpackung. Man könnte nun zunächst geneigt sein, den Gang der Rüttelvolumen mit den verschiedenen Korngrößen, wie sie sich aus Wägung und Fallgeschwindigkeit ergeben haben, in Zusammenhang zu bringen. Diese Annahme ist jedoch, wie sich durch eingehende Untersuchung eines anderen Falles erwiesen hat¹⁾, nicht zutreffend. Vielmehr dürfte die Ursache in der verschieden langen Einwirkungsdauer der atmosphärischen Luft während des Vermahlungsprozesses zu suchen sein. Dadurch werden die Kristallite der Oxyde (2), (4) und (5) in steigendem Maße aufgerauht, was zu einer Verzahnung der Kristallite und dementsprechend Lückenbildung innerhalb der Pulver geführt haben dürfte. Für die Teilchen der Oxyde (2), (4) und (5) ergibt sich also das Bild annähernd kompakter Kugeln mit verschieden stark aufgelockerter Oberfläche.

Für die Oxyde (8), (9) und (10) dagegen nehmen die Rüttelvolumina sehr stark zu. Das ist dadurch zu erklären, daß die einzelnen Teilchen dieser Oxyde keine kompakten Gebilde (Kristallite) mit lückenloser Raumerfüllung darstellen, sondern lockere Aggregate sind. Eine Berechnung der Oberfläche aus den ermittelten Rüttelvolumina ist nicht möglich.

5. Adsorption

In Orientierungsversuchen wurde zunächst die Adsorption von organischen Farbstoffen²⁾, von Aceton³⁾ und von Wasser⁴⁾ bei den Oxyden (2) und (9), und dann in Präzisionsversuchen die Adsorption von Stickstoff und Kohlensäure an den Oxyden (4) und (10) gemessen.

Bei der Untersuchung der Farbstoffadsorption wurde im Gegensatz zu HÜTTIG und NEUSCHUL⁵⁾ und in Übereinstimmung mit SCHWAB und SCHULTES festgestellt, daß Methylenblau von Zinkoxyd praktisch nicht adsorbiert wird. Die Adsorption von organischen Farbstoffen aus wäßriger Lösung stößt nach den Erfahrungen der vorliegenden Untersuchung schon bei der Präparation der verschiedenen Zinkoxyde besonders aus dem Grunde auf Bedenken, als Zinkoxyd mit Wasser besonders bei Gegenwart von Kohlensäure

¹⁾ Hierüber soll eine besondere Mitteilung in der Z. angew. Chemie erfolgen.

²⁾ Kritik der Methode und Literaturzusammenstellung bei G. M. SCHWAB u. H. SCHULTES, Angew. Chemie 45 (1932), 341.

³⁾ F. PANETH u. A. RADU, Ber. 57 (1924), 1221.

⁴⁾ H. KURON, Z. f. Pflanzenernährung A, 18 (1930), 179.

⁵⁾ G. F. HÜTTIG u. W. NEUSCHUL, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 219.

reagiert. Ferner handelt es sich bei den Oxyden (9), (10) und (11) um Körner mit großer innerer Oberfläche, so daß ein Eindiffundieren der großen organischen Moleküle in die Hohlräume nur sehr langsam stattfindet.

Bei der Acetonmethode wird nach PANETH und RADU Aceton aus wäßriger Lösung adsorbiert und das überschüssige Aceton nach MESSINGER¹⁾ bestimmt. Aceton erschien wegen der Kleinheit seines Moleküles für die Adsorptionsversuche bei den Oxyden mit großer innerer Oberfläche zunächst geeigneter als die organischen Farbstoffe. Es zeigte sich aber, daß bei der im Vergleich zu aktiver Kohle geringen Menge adsorbierten Acetons die hinreichend genaue Bestimmung des letzteren auf Schwierigkeiten stößt.

Die Adsorption von Wasser wurde in der Weise untersucht, daß ein mit Wasserdampf gesättigter Luftstrom über die bei 360° getrockneten Oxyde (2) und (9) geleitet wurde. Die Berechnung der Oberfläche aus den Gewichtszunahmen unter Voraussetzung einer monomolekularen Schicht ergab im Vergleich zu den durch Auszählung und Fallgeschwindigkeit ermittelten Werten zu große Resultate. Die Oberflächen — aus der Adsorption von Wasserdampf berechnet — würden betragen für ZnO (2): $\Omega_{1g} = 2,0 \cdot 10^4$ cm, für ZnO (9): $\Omega_{1g} = 3,1 \cdot 10^6$ cm. Es lagen unter der Voraussetzung der Richtigkeit der früher ermittelten Oberflächen bei beiden Oxyden etwa zehnfach molekulare Schichten vor, die offenbar durch Kapillarkondensation hervorgerufen wurden. Von einer exakteren Untersuchung bei verschiedenen Wasserdampftensionen nach KURON wurde abgesehen.

Nach diesen Orientierungsversuchen wurde zu einer Untersuchung der Adsorption von Gasen übergegangen. Es wurden Adsorptionsisothermen von Stickstoff und Kohlendioxyd aufgenommen. Die experimentelle Methode lehnt sich an diejenige von DURAU²⁾ an. Die Apparatur ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Die Apparatur zur Messung der Gasadsorption und ihre Handhabung

In einem 75 Liter fassenden Thermostaten befand sich das Adsorptionsgefäß *S*. Es war durch einen Schliff mit der übrigen Apparatur verbunden und konnte durch den Hahn 1 abgeschlossen werden. Hieran schloß sich der tote Raum an, der auf der anderen Seite durch den Hahn 2 begrenzt war. *K* war

¹⁾ J. MESSINGER, Ber. 21 (1888), 3366.

²⁾ F. DURAU u. V. STRATZ, Z. phys. Chem. (A) 159 (1932), 115.

ein Kontaktmanometer, das zu jeder Druckmessung mit Hilfe des Nadelventils *N* nach SCHLEEDE und GANTZCKOW¹⁾ so eingestellt werden konnte, daß ein dazwischen geschaltetes Glühlämpchen *G* einen Wackelkontakt zwischen der Platinspitze *Pt* und der Quecksilberoberfläche im Kontaktmanometer anzeigte. Auf diese Weise konnte jederzeit das Quecksilber genau an dieselbe Stelle gebracht werden. Diese Einrichtung ermöglichte es, den Druck außerhalb des Thermostaten im Meßmanometer *M* zu messen und die unbequeme Ablesung im Thermostaten selbst zu vermeiden. Es ist notwendig, dem Kontaktmanometer barometrische Höhe zu geben, da sonst ein Überströmen des Quecksilbers in die Apparatur unvermeidlich ist. An den toten Raum waren außerdem zehn miteinander durch Kapillaren verbundene Kugeln *R*₁, *R*₂ usw. angeschlossen. Sie hatten ein genau bekanntes Volumen und konnten mit dem zu adsorbierenden Gase gefüllt werden. Dabei wurde das sie sonst erfüllende Quecksilber durch den

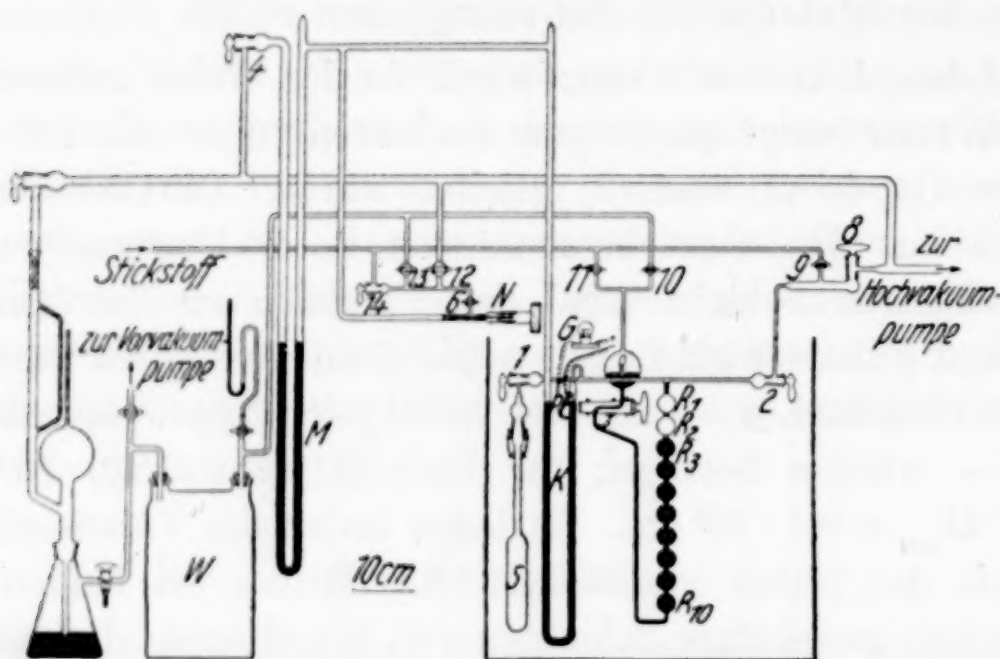


Fig. 3. Apparatur zur Messung der Gasadsorption

Quecksilberhahn 3 in eine Kugel *Q* zurückgedrückt. Über Hahn 8 war der tote Raum mit der Hochvakuumpumpe, über Hahn 9 mit der Leitung des zu adsorbierenden Gases verbunden. In der Überlaufkugel *Q* konnte durch Hahn 11 Atmosphärendruck durch Hahn 10 Vorvakuum hergestellt werden. Das Nadelventil *N* war über den Sicherheitshahn 6 durch Hahn 12 mit dem Hochvakuum, durch Hahn 13 mit dem Vorvakuum und durch Hahn 14 mit der Zuleitung des Adsorptionsgases verbunden, so daß es möglich war, alle in Betracht kommenden Drucke herzustellen. Als Vorvakuumvorratsgefäß diente eine 5 Liter fassende Woulff'sche Flasche *W*, die ihrerseits mit einer Ölpumpe verbunden war. Das Meßmanometer *M* konnte durch Hahn 4 evakuiert werden. Zur Kontrolle des in der Apparatur erreichten Hochvakuums war ein Mc LEOD'sches Manometer angeschlossen. Die gesamte unter Hochvakuum zu setzende Apparatur war ohne jede Gummiverbindung durch Zusammenblasen hergestellt. Sämtliche Schliffe waren mit Apiëzon von Shell gefettet. Ursprünglich war vorgesehen, in den Hals des Substanzgefäßes *S* einen Glasstab einzubringen, um das Volumen zu verkleinern und dadurch eine größere Meßgenauigkeit zu erreichen. Leider aber er-

¹⁾ A. SCHLEEDE u. H. GANTZCKOW, Z. Physik 15 (1923), 188.

wies sich das als undurchführbar, da bei Evakuieren der Apparatur während der Versuche mit dem leichten ZnO (10) dieses infolge der hohen Strömungsgeschwindigkeit der entweichenden Gase in dem stark verengten Halsquerschnitt regelmäßig in die Apparatur hinein verstäubte¹⁾. War das eingetreten, so mußten die mit Zinkoxyd verschmutzten Leitungen, Manometer usw. auseinandergeschnitten, gereinigt und neu zusammengesetzt werden.

Nachdem das zu untersuchende Zinkoxyd in das Substanzgefäß eingewogen und dieses mit der übrigen Apparatur verbunden worden war, wurde durch Überschieben eines elektrisch geheizten Mantels die Substanz auf 360° gebracht. Um beim nachfolgenden Evakuieren der Substanz ein Eindringen von Quecksilber aus dem Kontaktmanometer zu vermeiden, mußten zunächst durch Öffnen des Nadelventils nach der Vakuumleitung hin die Menisken auf barometrische Höhendifferenz gebracht werden. Nunmehr konnte die gesamte Apparatur unter Hochvakuum gesetzt werden. Dieses wurde unter ständigem Ausheizen der Substanz drei Stunden lang aufrechterhalten. Nach dem Abkühlen wurde der Ofen entfernt und durch Heben eines mit Wasser gefüllten Thermostaten der aus der Zeichnung ersichtliche Teil der Apparatur in das Wasserbad gebracht. Darauf wurde durch Heizeinrichtung, Thermoregulator und Rührwerk (in der Figur nicht gezeichnet) eine konstante Temperatur von $26,0^\circ$ eingestellt. Nachdem sämtliche Hähne geschlossen waren, wurde der Stand des Meßbarometers kontrolliert, um eventuell eine Korrektur in den Berechnungen anbringen zu können. Nun konnte durch die Hähne 9 und 2 das zu adsorbierende Gas in den toten Raum und — wenn erforderlich — in eine oder mehrere Kugeln des Kugelrohres eingeführt werden. Dabei wurde das Quecksilber im Kontaktmanometer zunächst zurückgedrückt. Über die Hähne 14, 6 und das Nadelventil konnte jedoch im anderen Schenkel derselbe Druck des Adsorptionsgases erzeugt, der Meniskus an die Platinspitze herangeführt und dort der Wackelkontakt eingestellt werden. Dabei und besonders bei den späteren Einstellungen während des Versuchsverlaufes erwies es sich als vorteilhaft, daß man zwischen Hahn 6 und dem Nadelventile jeweils eine kleine Gasmenge einschleusen konnte, die dann dosiert und ohne plötzlich zu große Druckunterschiede zu erzeugen in die Manometer eingeführt wurde. Der Druck p_1 des Adsorptivs wurde im Meßbarometer M abgelesen. Darauf mußte wieder das Quecksilber im Kontaktmanometer emporgesaugt werden, um beim nachfolgenden Öffnen des Hahnes 1 nichts davon in die Apparatur und in die Substanz überlaufen zu lassen. Die Adsorption des auf die Substanz überströmenden Gases fand sehr schnell statt. Der Druck p_2 im Substanzgefäß und dem toten Raum, der nach Wiedereinstellung des Wackelkontaktes im Meßbarometer abgelesen wurde, änderte sich nicht, wenn kürzere oder längere Zeit nach dem Überströmen gemessen wurde. Nach Abschluß des Hahnes 1 konnte neues Gas durch Hahn 2 und 9 in den toten Raum gelassen werden, das nach Feststellung seines Druckes wieder auf das Substanzgefäß verteilt wurde und dann den neuerdings eingetretenen Druck zu messen gestattete. In gleicher Weise wurden diese Manipulationen und Druckmessungen fortgesetzt, bis im Substanzgefäß die aus den

¹⁾ Das Hochwirbeln der Substanz wurde auch nicht geringer, wenn das Oxyd unmittelbar vor dem Versuch in der auf S. 53 beschriebenen Weise im Hochvakuum ausgeheizt worden war.

Tabellen ersichtlichen Drucke von 500—700 mm¹⁾ erreicht waren. Anfangs genügte es, allein den toten Raum mit Gas zu füllen, das nach dem Überströmen genügende Druckdifferenzen ergab. Mit steigendem Druck im Substanzgefäß konnten eine oder mehrere Kugeln dazu genommen werden, um die Zeitdauer des Versuches nicht unnötig zu verlängern.

Der Gang der Versuche

Will man den wahren Raum wissen, der im Substanzgefäß den eingeführten Gasen zur Verfügung steht, so muß das Volumen des eingewogenen Zinkoxyds von dem des Substanzgefäßes subtrahiert werden. Das Substanzvolumen läßt sich aus Gewicht und spezifischem Gewicht ermitteln. Der Berechnung wurde der Wert 5,6 für das spezifische Gewicht des Zinkoxyds zugrunde gelegt. Auf Grund der Strukturaufnahmen mit Röntgenstrahlen, die für alle Oxyde die gleiche Kristallstruktur ergaben, konnte vorausgesetzt werden, daß das spezifische Gewicht ungeachtet aller inneren oder äußeren Oberflächengestaltung und des dadurch bedingten verschiedenen Schüttvolumens bei allen Oxyden das gleiche ist. Das Volumen V des Adsorptionsgefäßes und das Volumen v_h des darüber liegenden, durch den Hahn 1 begrenzten Raumes läßt sich durch Ausmessen oder Auswägen ermitteln. In derselben Weise wurden die Volumina der Kugeln R_1 bis R_{10} festgestellt. Die Werte sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12
Inhalt der Kugeln R_1 bis R_{10} in cm³

R_1 . . . 9,38	R_5 . . . 9,69	R_9 . . . 9,90
R_2 . . . 9,81	R_6 . . . 9,92	R_{10} . . . 10,20
R_3 . . . 9,49	R_7 . . . 9,68	
R_4 . . . 9,81	R_8 . . . 9,67	

Außer den Kugeln R_1 bis R_{10} , die in beliebiger Zahl mit dem Adsorptiv gefüllt werden können, ist immer der Raum zwischen den Hähnen 1 und 2 zwangsläufig mit dem Gas gefüllt, das auf das Adsorbens einwirken soll. Sein Volumen v_t hat einen konstanten Wert, da die an für sich veränderliche Begrenzungsfläche des Quecksilbers im Manometer K stets genau auf den Kontakt mit der Platinspitze eingestellt wird. Das Volumen des toten Raumes v_t wurde auf dem Wege der direkten Ausmessung (Auffüllung von Alkohol aus einer Bürette) und ferner durch Gasdruckmessungen (Anwendung des BOYLE-MARIOTTEschen Gesetzes) ermittelt. Beide Methoden führten übereinstimmend zu dem Wert $v_t = 16,40$ cm³.

Hiermit sind alle Werte für die Volumina der Versuchsanordnung gegeben, deren Kenntnis notwendig ist.

Nachstehend seien alle in den Tabellen und Berechnungen vorkommenden Glieder aufgeführt:

V = Volumen des leeren Substanzgefäßes,

v_h Volumen des über dem Schliff bis zum Hahn 1 reichenden Raumes,

v_z = Volumen des eingewogenen Zinkoxydes,

$v_g = V + v_h - v_z$,

¹⁾ Die Apparatur war in der beschriebenen Ausführung nicht geeignet, die Adsorptionsisothermen in Gebiete über Atmosphärendruck zu verfolgen.

v_t = Volumen des toten Raumes,

v_{R_1}, v_{R_2} usw. = Volumina der angewandten Kugeln,

p_1 = Druck des zu adsorbierenden Gases vor dem Überströmen in das Substanzgefäß S ,

p_2 = Druck nach dem Ausgleich mit dem Substanzgefäß S ,

v_e = wahres Volumen des Adsorptivs, das in den Substanzraum gelassen wird (760 mm, 26°).

Um auf die wirklich im Substanzraum vorhandenen Gasmengen zu kommen, wurden folgende Formeln benutzt:

$$v_t \cdot p_1 = v_x \cdot 760; \quad v_t \cdot p_2 = v_y \cdot 760; \quad v_e = v_x - v_y.$$

Σv_e = Summe der nacheinander eingeführten Gasmengen.

v_a = die von der Substanz adsorbierte Gasmenge. Es ist die Differenz zwischen v_e und dem jeweils im Substanzgefäß über der Substanz befindlichen Gas von 760 mm und 26°. Die in der Tabelle eingetragenen Werte für v_a sind aus den Kurven entnommen. Die berechneten Werte weichen, wie die eingezeichneten Meßpunkte ausweisen, an einigen Stellen um geringe Beträge davon ab.

Die Meßresultate der Adsorptionsversuche sind in den nachfolgenden Tabellen angegeben.

Versuch Ia. Adsorbens ZnO(4). Adsorptiv N₂

$$\begin{aligned} V &= 116,10 \text{ cm}^3 & \text{Angewandte Menge} &= 162,7782 \text{ g} \\ + v_h &= \frac{2,75 \text{ cm}^3}{118,85 \text{ cm}^3} & v_2 &= 29,07 \text{ cm}^3 \\ - v_2 &= \frac{29,07 \text{ cm}^3}{v_s = 89,78 \text{ cm}^3} & \text{Skalenkorrektur} &= + 0,3 \text{ mm} \end{aligned}$$

Gemessene Werte		Korrigierte Werte		$p_1 - p_2$ mm	v_e cm ³	Σv_e cm ³	v_a cm ³	
p_1 mm	p_2 mm	p_1 mm	p_2 mm					
$v_t = 16,4 \text{ cm}^3$								
1a	767,3	119,1	768,0	119,5	648,5	13,99	13,99	—
2a	755,3	216,8	761,1	217,2	543,9	11,74	25,73	—
1b	758,4	116,6	761,1	117,0	644,1	13,90	13,90	—
2b	752,0	214,8	752,7	215,2	537,5	11,60	25,50	—
3	757,5	300,1	758,2	300,5	457,7	9,88	35,38	—
$v_t + v_{R_1} = 25,78 \text{ cm}^3$								
4	757,4	401,3	758,1	401,8	356,3	12,09	47,47	—
5	734,3	476,5	734,9	477,0	257,9	8,75	56,22	—
6	753,5	537,2	754,1	537,7	216,4	7,34	63,56	—
7	751,6	585,3	752,2	585,9	166,3	5,64	69,20	—
8	750,5	623,1	751,1	623,7	127,4	4,32	73,52	—
$v_t + v_{R_1} + v_{R_2} = 35,59 \text{ cm}^3$								
9	754,5	660,0	755,2	660,6	94,6	4,43	77,95	—
10	757,7	687,4	758,3	688,0	70,3	3,29	81,24	—

Bei diesem Versuch wurde nach der Ablesung 2a noch einmal evakuiert, um zu sehen, ob die gefundenen Werte auf derselben Kurve liegen. Die ersten beiden Werte sind in Fig. 4 nicht durch Kreuze, sondern durch Punkte markiert.

Versuch Ib. Adsorbens ZnO(10). Adsorptiv N₂

$$\begin{aligned}
 V &= 120,60 \text{ cm}^3 & \text{Angewandte Menge} &= 16,5409 \text{ g} \\
 + v_h &= \frac{2,75 \text{ cm}^3}{123,35 \text{ cm}^3} & v_z &= 2,95 \text{ g} \\
 - v_z &= \frac{2,95 \text{ cm}^3}{v_g = 120,40 \text{ cm}^3} & \text{Skalenkorrektur} &= + 0,5 \text{ mm}
 \end{aligned}$$

	Gemessene Werte		Korrigierte Werte		$p_1 - p_2$ mm	v_e cm ³	Σv_e cm ³	v_a cm ³
	p_1 mm	p_2 mm	p_1 mm	p_2 mm				
$v_t = 16,40 \text{ cm}^3$								
1	753,9	89,2	754,9	89,7	665,2	14,35	14,35	—
2	757,1	169,8	758,0	170,4	587,6	12,68	27,03	—
3	748,9	237,7	749,8	238,3	511,5	11,04	38,07	—
4	741,1	297,9	742,0	298,6	443,4	9,57	47,64	—
5	733,6	349,9	734,5	350,6	383,9	8,28	55,92	—
6	748,9	397,6	749,8	398,3	351,5	7,58	63,50	etwa 0,3
7	759,0	440,7	759,9	441,4	318,5	6,87	70,37	„ 0,6
8	751,3	478,4	752,2	479,2	273,0	5,89	76,26	„ 1
9	752,2	511,6	753,2	512,4	240,8	5,20	81,46	„ 1,5

Versuch IIa. Adsorbens ZnO(4). Adsorptiv CO₂

$$\begin{aligned}
 V &= 119,05 \text{ cm}^3 & \text{Angewandte Menge} &= 162,2277 \text{ g} \\
 + v_h &= \frac{2,75 \text{ cm}^3}{121,80 \text{ cm}^3} & v_z &= 28,97 \text{ cm}^3 \\
 - v_z &= \frac{28,97 \text{ cm}^3}{v_g = 92,83 \text{ cm}^3} & \text{Skalenkorrektur} &= + 0,2 \text{ mm}
 \end{aligned}$$

	Gemessene Werte		Korrigierte Werte		$p_1 - p_2$ mm	v_e cm ³	Σv_e cm ³	v_a cm ³
	p_1 mm	p_2 mm	p_1 mm	p_2 mm				
$v_t = 16,4 \text{ cm}^3$								
1	723,8	99,6	724,7	99,9	624,8	13,48	13,48	1,27
2	712,1	182,9	712,9	183,3	529,6	11,42	24,90	2,51
3	727,9	259,3	728,7	259,7	469,0	10,12	35,02	3,30
4	715,0	323,9	715,9	324,4	391,5	8,45	43,47	3,84
5	726,2	381,4	727,1	382,0	345,1	7,49	50,96	4,30
6	729,7	431,6	730,6	432,2	298,4	6,44	57,40	4,70
7	735,6	476,6	736,5	477,2	259,3	5,59	62,99	4,98
8	736,2	514,3	737,1	515,0	222,1	4,80	67,79	5,15
$v_t + v_{R_1} + v_{R_2} = 35,59$								
9	736,9	573,7	737,8	574,5	163,3	7,65	45,44	5,16
10	721,7	616,3	722,6	617,1	105,5	4,94	80,38	5,17
11	727,0	645,9	727,9	646,7	81,2	3,89	84,27	5,18
12	723,9	666,6	724,7	667,4	57,2	2,69	86,96	5,20

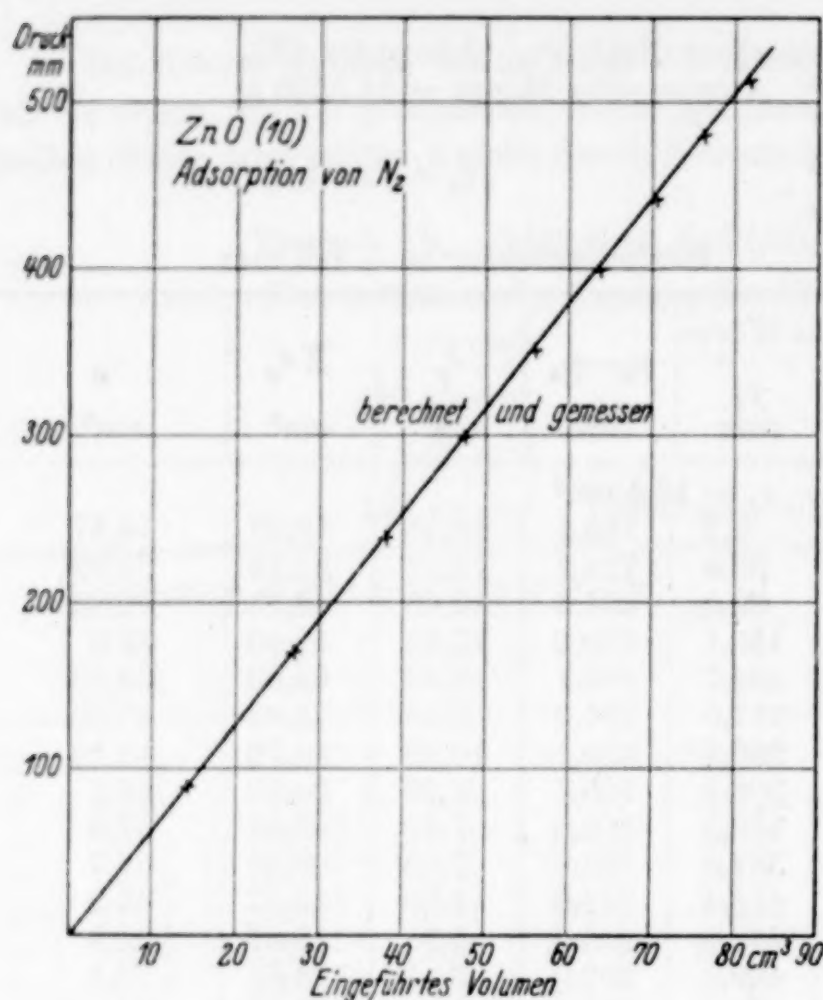


Fig. 5

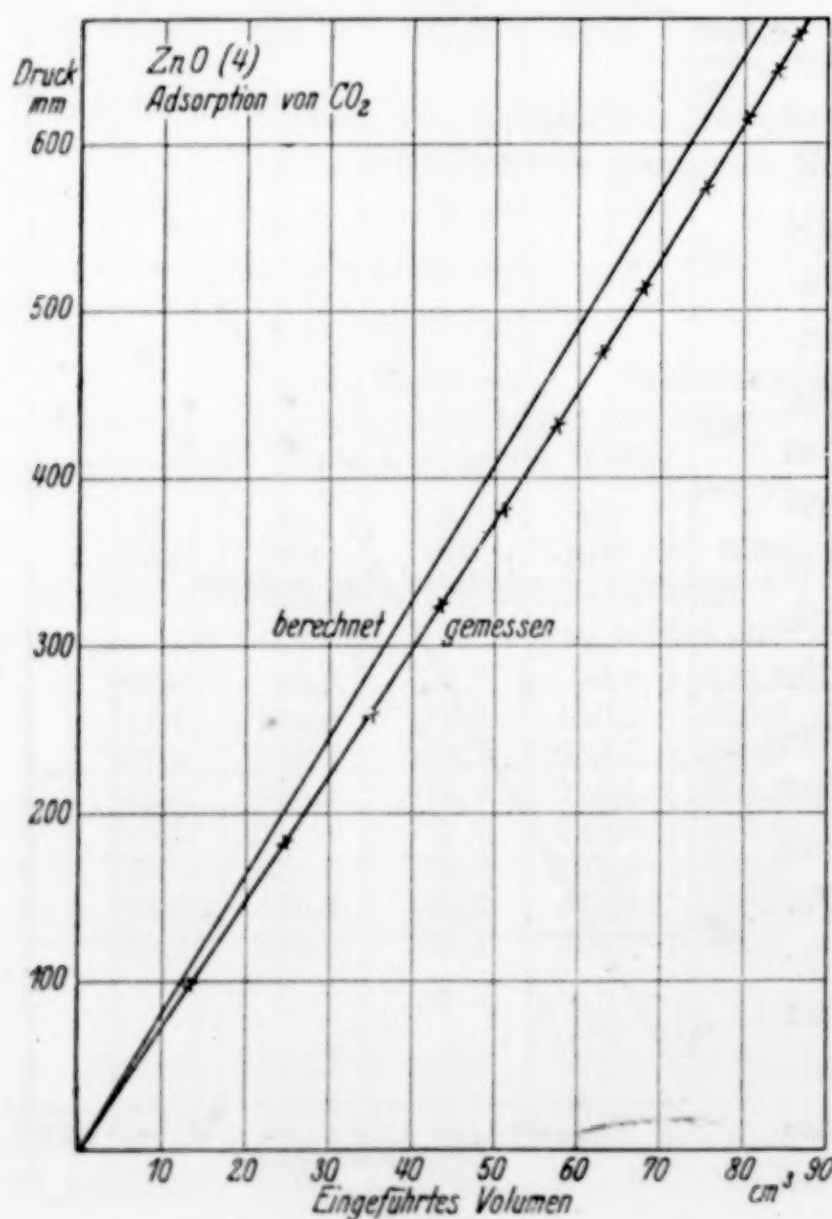


Fig. 6

eingeführten Gasmengen erreicht. Trägt man die berechneten und gemessenen Werte auf, so geben die senkrechten Abstände der beiden Kurven die jeweiligen Druckdifferenzen, die horizontalen dagegen direkt die adsorbierten Gasmengen an.

Bei den Versuchen mit Stickstoff als Adsorptiv zeigte sich, daß die gemessenen von den berechneten Werten nicht abweichen, daß sich die beiden Kurven also decken. Lediglich bei dem ZnO (10) aus Carbonat ist am oberen Ende der Kurve zu erkennen, daß die Meßpunkte um eine geringes neben die berechnete Kurve fallen. Eine Adsorption von Stickstoff findet also praktisch nicht statt.

Da die kritischen Daten des Kohlendioxyds für eine Adsorption weit günstiger liegen als die des Stickstoffs, war anzunehmen, daß mit Kohlendioxyd größere Effekte zu erzielen waren. Ob die Anlagerung dieses Gases als rein physikalische Adsorption oder als Chemosorption an-

zusprechen ist, bleibt für diese Untersuchung gleichgültig, da beide Vorgänge Funktionen der Oberfläche sind.

Die Erwartungen wurden durch die Versuche bestätigt. Bei beiden untersuchten Zinkoxyden trat Adsorption ein. Im Falle des ZnO (10) war sie so stark, daß der Druck nach dem Einwirken der ersten Gasmengen nur um 0,3 mm anstieg. Dieser Wert konnte bei dem gewählten Maßstab in der Kurve nicht dargestellt werden. Die Messungen konnten nicht so weit ausgedehnt werden, daß die Adsorption vollständig zum Stillstand kam, daß also die gemessene Kurve der berechneten parallel wird. Dieser Zustand wird wahrscheinlich erst bei Drucken über einer Atmosphäre erreicht, die sich in der benutzten Apparatur nicht messen ließen. Um das Verhältnis der Oberflächen zu erhalten, genügt es, wenn man die bei einem bestimmten Druck adsorbierten Gasmengen miteinander vergleicht.

Bei 500 mm adsorbierten
162,2277 g ZnO (4) 5,13 cm³ CO₂
16,5409 g ZnO(10):51,20 cm³ CO₂.

Die adsorbierten Gasmengen pro Gewichtseinheit und damit die Oberflächen verhalten sich danach beim ZnO (4) gegenüber ZnO (10) wie 1 : 97,9.

Man kann versuchen, unter Zugrundelegung dieser Werte die absoluten Größen der Oberflächen zu berechnen. Nimmt man an, daß eine Bedeckung der Oberflächen mit einer monomolekularen Gasschicht vorläge, so wird unter der Annahme würfelförmiger Moleküle die Oberfläche, die von einem Gramm CO₂ bedeckt wird

$$\Omega_{1g} = \frac{L^{1/3}}{M^{1/3} \cdot d^{2/3}},$$

wobei d die kritische Dichte des Absorptivs darstellt (für CO₂: $d = 0,311$)

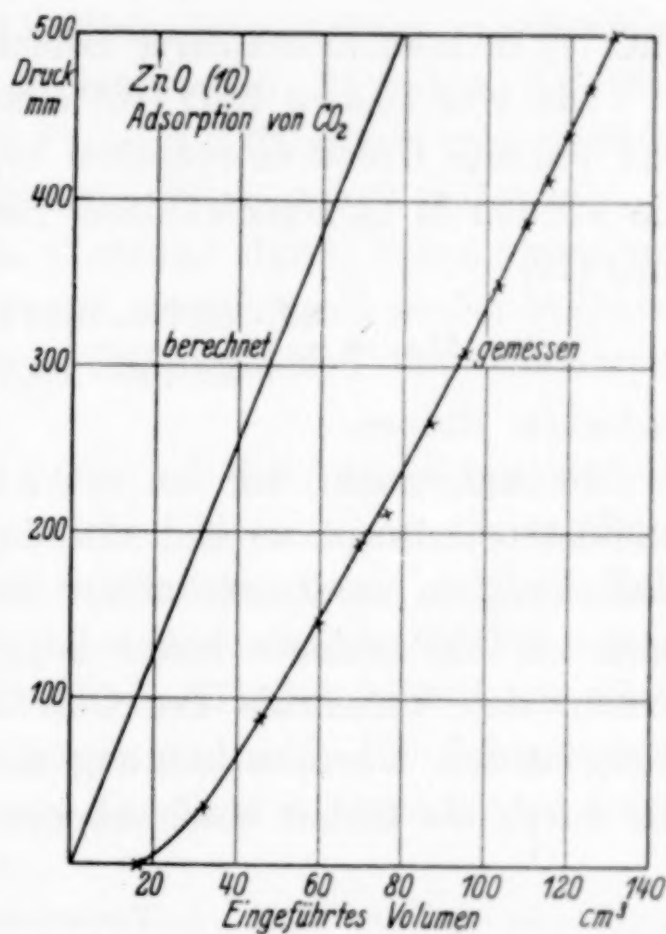


Fig. 7

$$\Omega_{1g} = \frac{(6,06 \cdot 10^{23})^{1/3}}{44^{1/3} \cdot 0,311^{2/3}} = \frac{0,845 \cdot 10^8}{3,53 \cdot 0,458} = \underline{0,521 \cdot 10^8 \text{ cm}^2}.$$

Von 162,2 g ZnO (4) wurden bei 500 mm Druck 5,13 cm³ CO₂ von 26° und 760 mm adsorbiert. Dem entsprechen 4,68 cm³ CO₂ von 0° und 760 mm bzw. $\frac{44 \cdot 4,68}{22\,400}$ g CO₂. Diese können eine Oberfläche von

$$\Omega_{1g} = \frac{44 \cdot 4,68 \cdot 0,521 \cdot 10^8}{22\,400 \cdot 162,2} = \underline{2,95 \cdot 10^3 \text{ cm}^2}.$$

ZnO (4) in monomolekularer Schicht bedecken.

Die von 16,54 g ZnO (10) adsorbierten 51,20 cm³ CO₂ von 26° und 760 mm Druck entsprechen 46,75 cm³ CO₂ von 0° und 760 mm. Sie würden in monomolekularer Schicht eine Fläche eines Grammes ZnO (10)

$$\Omega_{1g} = \frac{44 \cdot 46,75 \cdot 0,521 \cdot 10^8}{22\,400 \cdot 16,54} = \underline{2,89 \cdot 10^5 \text{ cm}^2}$$

bedecken können.

In Anbetracht der bei 500 mm Druck noch nicht vollständig beendeten Adsorption und der damit noch nicht restlos erfolgten Bedeckung in monomolekularer Schicht müssen die wahren Werte noch um ein geringes höher liegen. Trotzdem ist ersichtlich, daß sowohl das Verhältnis der Oberflächen, wie auch diese selbst in weitgehender Übereinstimmung mit den Werten gefunden wurden, die durch die früher beschriebenen Methoden ermittelt waren.

Zusammenfassung

Es wurde die Lumineszenzfähigkeit und die katalytische Wirksamkeit mit Bezug auf den Methanolzerfall von verschiedenen hergestellten Zinkoxyden untersucht. Je nachdem, ob man das Zinkoxyd durch thermische Zersetzung von Nitrat oder Carbonat gewinnt, erhält man Produkte von extrem anderen Eigenschaften.

Das aus Zinknitrat — auch das aus reinstem Zinknitrat — durch thermische Zersetzung bei 360° (Temperatur der katalytischen Versuche) gewonnene Zinkoxyd zeigt bei Erregung mit ultravioletttem Licht, mit Röntgen- und mit Kathodenstrahlen immer eine orangerote Fluoreszenz ohne merkliches Nachleuchten. Da das Zinkoxyd aus Nitrat auch nach extrem langer Zersetzungsdauer mit Diphenylamin immer noch eine schwache Reaktion auf Nitrat zeigt, erscheint es möglich, daß die Fluoreszenzfähigkeit auf diesen Nitratgehalt zurückzuführen ist. Wahrscheinlicher ist es jedoch, daß es

sich ebenso wie bei der Fluoreszenzfähigkeit des Zinksulfids um eine Zwillingsfluoreszenz handelt, wie sie für das reine Zinksulfid durch eine bisher unveröffentlichte Untersuchung von SCHLEEDE und BARTELS nachgewiesen wurde. Die katalytische Wirksamkeit des Zinkoxyds aus Nitrat ist verschwindend gering.

Zinkoxyde von gänzlich anderen Eigenschaften erhält man, wenn man hydratisiertes Zinkoxyd oder Zinkcarbonat thermisch zersetzt. Zur Herstellung der letzteren wurde vom Zinkoxyd aus Nitrat ausgegangen. Es ist nur notwendig, dieses einige Zeit mit Wasser allein oder unter einer Kohlendioxydatmosphäre zu schütteln. Die thermische Zersetzung der so erhaltenen Produkte bei 360° führt zu Zinkoxyden, die keinerlei Fluoreszenzfähigkeit zeigen, dafür aber außerordentlich starke katalytische Wirksamkeit aufweisen.

Führt man das Zinkoxyd aus Carbonat durch Behandlung mit Salpetersäure wieder in Nitrat über und anschließend wieder in Oxyd, so zeigt dieses die ursprünglichen Eigenschaften des Zinkoxyds aus Nitrat.

Dieser Befund ist unabhängig davon, ob die Ausgangssubstanzen extrem vorgereinigt wurden oder nicht. Nach dieser Feststellung konnten speziell die Adsorptionsversuche, zu denen größere Substanzmengen benötigt werden, mit Substanzen chemischer Präparatfabriken durchgeführt werden. Bei den im Handel erhältlichen Zinkoxydpräparaten (die in hohem Reinheitsgrad z. B. für Zahnzemente hergestellt werden) kann man durch eine Lumineszenzanalyse sofort auf die Herstellungsweise schließen.

Die vorstehend gekennzeichneten Zinkoxyde stellen sozusagen Grenzfälle dar. Variationen in der Herstellung, wie Anwendung höherer Präparationstemperatur, Oxydation von Zinkmetall führen zu Zinkoxyden, die in ihren Eigenschaften dazwischen liegen.

Nach diesen Feststellungen wurde untersucht, in welcher Weise die verschiedenen Eigenschaften in Zusammenhang stehen, mit der Grob- und Feinstruktur, insbesondere in Zusammenhang mit der Ausbildung der Größe der Oberfläche. Die erhaltenen Resultate sind in der Übersichtstabelle (vgl. S. 82) zusammengestellt.

Es zeigt sich also, daß die katalytische Wirksamkeit des Zinkoxyds proportional der Oberfläche ist. Auffällig erscheint allerdings das Ansteigen der katalytischen Wirksamkeit von ZnO (2) bis ZnO (4), obgleich sowohl Wägung als Auszählung als auch Fallgeschwindigkeit nur ein geringes Ansteigen der Oberfläche ergeben. Die Ursache dürfte in dem langen Mörsern an der atmosphärischen Luft, also bei

Zusammenstellung der Meßergebnisse

Nr.	Herstellung	Lumineszenz	Katalyse (rel. Gas- bildung)	Ober- flächen aus Breite der Debye- ringe	Wägung und Auszäh- lung	Fall- geschwin- digkeit	Adsorption von Kohlen- dioxid
2	Zn(NO ₃) ₂ KAHLBAUM geschmolzen und im Hoch- vakuum zer- setzt	rot	1	—	Würfel: 4,2 · 10 ³ cm ² Kugel: 3,4 · 10 ³ cm ²	Kugel: 4,1 · 10 ³ cm ²	
4	ZnO MERCK spez. schwer 24 Stunden gemörsert	rot	2,5	—	Würfel: 5,3 · 10 ³ cm ² Kugel: 4,3 · 10 ³ cm ²	Kugel: 4,9 · 10 ³ cm ²	3,0 · 10 ³ cm ²
5	ZnO MERCK spez. schwer 76 Stunden gemörsert	rot	22	—	Würfel: 6,1 · 10 ³ cm ² Kugel; 5,0 · 10 ³ cm ²	Kugel; 5,8 · 10 ³ cm ²	—
9	ZnCO ₃ , durch Schütteln von ZnO(2) und H ₂ O und CO ₂ dargestellt, zersetzt	—	210	2,3 · 10 ⁵ cm ²	—	—	—
10	ZnO MERCK auf nassem Wege darg.	—	270	3,4 · 10 ⁵ cm ²	—	—	2,9 · 10 ⁵ cm ²

Gegenwart von H₂O und CO₂ liegen, wodurch die Einzelkristallite oberflächlich angegriffen und dementsprechend aktiviert wurden. Besonders interessant ist die Feststellung, daß das Zinkoxyd in Kohlensäureatmosphäre bereits bei einem Druck von 500 mm Hg mit einer nahezu monomolekularen Schicht von CO₂ bedeckt ist.

Adsorptionsversuche mit Wasser und mit Methylenblau ergaben keine einwandfreie Möglichkeit zur Bestimmung der Oberfläche.

Die Schütt- und Rüttelvolumen geben eine qualitative Bewertung der Zerteilungsform, können aber nicht zur Oberflächenbestimmung herangezogen werden. Dagegen kann man aus dem Rüttelvolumen schließen, ob ein Pulver aus „kompakten“ oder aber „lockeren“ Teilchen besteht. Im ersteren Fall liegt das Volumen größenordnungsmäßig zwischen dem der dichtesten und der einfachen kubischen Kugelpackung. 1 g eines pulverförmigen Materials nimmt ein Rüttelvolumen ein zwischen

$$\frac{1}{\text{spez. Gewicht}} \cdot \frac{8}{4/3} \cdot \frac{5,7}{8} \text{ cm}^3 \text{ (dichteste Kugelpackung)}$$

und

$$\frac{1}{\text{spez. Gewicht}} \cdot \frac{8}{4/3} \text{ cm}^3 \text{ (einfache Kugelpackung)}.$$

Besteht das Pulver jedoch aus „lockeren Teilchen“, so ist das Rüttelvolumen größer.

Die einzelnen Teilchen des Zinkoxyds aus Nitrat sind kompakt. Bei der Kristallisation aus der Nitratschmelze findet ein Zusammenkristallisieren der einzelnen Kristallite statt. Die Grenzflächen (Zwillings Ebenen) dürften in Analogie zu den beim lumineszenzfähigen Zinksulfid vorliegenden Verhältnissen die Ursache für das Auftreten der roten Fluoreszenz des reinen, aus Nitrat gewonnenen Oxyds sein.

Die einzelnen Teilchen des Zinkoxyds aus Carbonat sind lockere Gebilde mit inneren Oberflächen. Sie entstehen, da bei der Zersetzung des Carbonats kein Schmelzen eintritt. Das einzelne Gebilde besteht aus einer großen Zahl locker gehäufte Kristallite, die im Gegensatz zum Oxyd aus Nitrat nicht zusammengewachsen sind.

Leipzig, Chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1935.

Die Oberflächenspannung geschmolzener Metalle und Legierungen. V.¹⁾**Die Oberflächenspannung von Fe-C-Legierungen, Hg_5Ti_2 , NaHg_2 ,
ihre zeitliche Veränderung bei Thallium
und die Oberflächenspannung von Schlacken**

Von F. SAUERWALD, nach Versuchen von B. SCHMIDT und F. PELKA

Mit einer Figur im Text

I. Eisen-Kohlenstofflegierungen

Nach Vorversuchen von KENYO HONDA in unserem Laboratorium wurde mit einer verbesserten Methode die Oberflächenspannung von Fe-C-Legierungen nach dem Blasendruckverfahren bestimmt. Die Legierungen befanden sich in Pythagorasrohren, in denen eine sorgfältig gereinigte Atmosphäre, und zwar bei den angeführten Versuchsergebnissen aus 50% Ar und 50% H_2 gehalten werden konnte. Als Druckgas diente meist dieselbe Gasmischung. Als maßgebend wurden nur die Zahlen angegeben, bei denen eine vor und nach dem Versuch vorgenommene Eichung der Kapillaren durch Messung der Oberflächenspannung des Quecksilbers den richtigen Wert ergab. Die Quarzkapillaren konnten nur ganz kurze Zeit in das Metallbad eingetaucht werden, da sie sonst stark angegriffen wurden.

Trotz guter Werte bei den Nacheichungen der Kapillare wiesen die Werte für die Eisenlegierungen zum Teil Schwankungen von $\pm 5\%$ auf. Es werden in der Tabelle 1 deshalb nur die Mittelwerte angegeben.

Tabelle 1
Oberflächenspannung von Fe-C-Legierungen

Legierung in % C	Temperatur in °C	Oberflächenspannung in dyn/cm
3,9	1300	1150
	1400	1300
	1420	1340
	1420	1500
2,2		

¹⁾ Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **154** (1926), 79; **162** (1927), 301; **181** (1929), 353; **213** (1933), 310. — Lehrb. d. Metallkunde, Springer 1929, S. 6 u. 220.

Der Temperaturkoeffizient ist, wie schon früher gefunden, im untersuchten Bereich immer positiv. Mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt steigt die Oberflächenspannung, eine Feststellung, die auch in den Vorversuchen schon gemacht worden war. Der angegebene C-Gehalt ist ein Mittelwert aus den Anfangs- und Endgehalten, da die Wasserstoffatmosphäre naturgemäß eine kleine Entkohlung von einigen Zehnteln Prozent hervorruft.

2. Natrium- und Thalliumamalgam

Die Legierungen NaHg_2 und Hg_5Tl_2 sollten gemessen werden, um Zusammenhänge mit den röntgenographisch aufgefundenen Strukturen¹⁾, die gegenwärtig einer Nachprüfung unterzogen werden, zu prüfen. Die Messungen wurden ebenfalls nach der Blasendruckmethode mit Glaskapillaren ausgeführt. Als Druckgas diente beim Thalliumamalgam $\text{Ar} + \text{H}_2$, beim Natriumamalgam Ar . Die Oberfläche der Metalle wurde am besten durch eine Paraffinölschicht gegen Oxydation geschützt. Vorversuche mit Hg hatten ergeben, daß das Einführen der Kapillare ohne Benetzung durch Paraffin geschehen kann, wenn über die Kapillare beim Eintauchen eine kleine Kappe gestülpt wird, die im Metall abgezogen wird. Es ergaben sich folgende Werte:

Legierung	Temperatur in °C	Oberflächenspannung in dyn/cm
Hg_5Tl_2	18	446
	260	426
NaHg_2	270	257
	390	307

Vergleicht man diese Werte mit denen der reinen Komponenten, so ergibt sich für Hg_5Tl_2 ein Mehr von etwa 30 Dyn gegenüber dem Mittelwertsatz und bei NaHg_2 , wo allerdings ein Wert der Oberflächenspannung für Natrium im Vakuum herangezogen werden muß, ist die Oberflächenspannung bei 390° gerade additiv aus den Komponenten berechenbar, bei 370° liegt sie um 50 Dyn tiefer. Alles in allem zeigen also diese Legierungen bei ihrer Bildung keine starke Beeinflussung der Oberflächenspannung der Komponenten, so daß Besonderheiten im Molekularzustand hier nicht in Erscheinung treten.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 247.

3. Thallium und die zeitliche Veränderung seiner Oberflächenspannung

Zunächst wurde die Oberflächenspannung von Thallium nach der Blasendruckmethode gegen Wasserstoff bestimmt. Es ergaben sich im Mittel bei 327° 401 dyn/cm.

Sodann wurden die Versuche über die zeitliche Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Thalliums, die früher (l. c. IV) bereits ausgeführt war, mit einer verbesserten Einrichtung nachgeprüft¹⁾. Die Verbesserung der Apparatur, mit der die Tropfenhöhe gemessen wurde, bestand darin, daß man eine Hochvakuumeinrichtung ähnlich der für Hg früher angewendeten nun auch für erhöhte Temperaturen schuf (Fig. 1). Eine rechtwinklig gebogene, durch den Stutzen 4

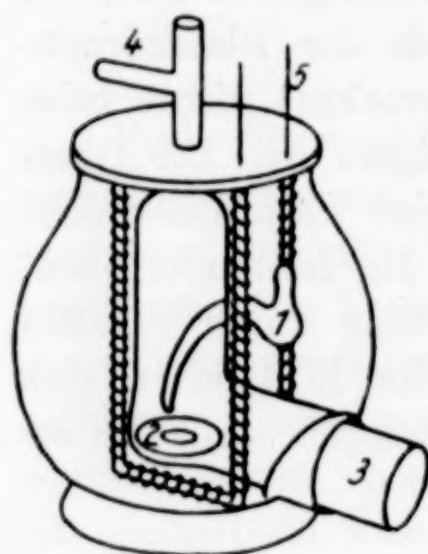


Fig. 1

bildete, enthielt die wenig gewölbte Glaschale 2 als Lager für den Tropfen. Dieser wurde durch Neigen des ganzen Apparates aus der kleinen Retorte 1 ausgegossen. Es konnte also der Tropfen im Hochvakuum erzeugt werden. Geheizt wurde mit den Wicklungen, die bei 5 angeschlossen werden konnten. Damit die notwendige Temperatur erzeugt werden konnte, waren Rohr und Heizung in ein weites, luftgefülltes Rohr eingeschlossen.

Bei den ersten Versuchen zeigte sich, daß flüssiges Thallium auf Glas nur träge rollt und offenbar die Neigung hat, mit dem Glas zu reagieren. Dies kann die Messung in zweifacher Weise entstellen, erstens dadurch, daß der Tropfen sich in der Kugelkalotte, die als Unterlage dient, nicht waagerecht und gleichmäßig rund hinlegt, und zweitens indem Spuren der Reaktionsprodukte die Oberfläche bedecken. Eine Abhilfe konnte geschaffen werden, indem die aufgerauhte Schale ganz schwach mit Graphit eingerieben wird.

Bei sämtlichen Versuchen zeigte sich nun, daß es möglich ist, im Hochvakuum, nachdem das Metall tagelang entgast worden war, einen sich mit der Zeit nicht ändernden Wert der Oberflächenspannung zu erhalten. Dieser Wert ist auch durch Erschütterung des Tropfens und Umwälzen desselben nicht beeinflussbar. Läßt man in das Vakuum, in dem sich ein solcher Tropfen befindet, Wasserstoff ein, so steigt die Oberflächenspannung an. Wir teilen im folgenden nur eine Versuchsreihe, die letzte, mit, die mit der graphi-

¹⁾ Versuche von B. SCHMIDT.

tierten Unterlage erhalten wurde, da sie aus den angegebenen Gründen am einwandfreiesten erscheint (Tabelle 2).

Die Anfangswerte der anderen Reihe liegen bis 80 dyn/cm tiefer, die zeitliche Unabhängigkeit im Hochvakuum und die Beeinflussung beim Zutritt von Gas ist dieselbe, wie in der mitgeteilten Reihe. Diese Ergebnisse entsprechen den früher erhaltenen, neue Gesichtspunkte zu ihrer Deutung haben sich noch nicht ergeben.

Tabelle 2
Die Oberflächenspannung von Thallium

Zeit	Temperatur in °C	Oberflächenspannung in dyn/cm	Bemerkungen
25. 7. 12 ⁰²	318	436	Tropfen frisch gebildet
12 ⁰⁸	318	444	Vor Messung geschüttelt
12 ¹¹	318	446	Tropfen vergrößert
12 ¹⁸	318	438	Vor Messung geschüttelt
1 ⁰³	321	438	
2 ⁵⁰	308	443	Nach der Messung Kristallisation
27. 7. 10 ⁴⁵	313	446	Tropfen vom 25. 7. aufgeschmolzen
10 ⁵⁵	313	444	
11 ⁰⁵	313	470	Vor Messung H ₂ zugelassen
11 ¹¹	313	482	
12 ²⁵	313	485	

4. Die Oberflächenspannung einiger Schlacken

Messungen der Oberflächenspannung von Schlacken wurden ausgeführt, um die Anwendbarkeit der Blasendruckmethode an diesen Stoffen zu studieren und weil ein bestimmtes metallurgisches Problem dazu nötigte. In neueren Arbeiten, insbesondere von E. DIEPSCHLAG und M. MICHALKE¹⁾ ist ein erheblicher Einfluß der Schlacken auf die Kristallisation des Graugusses festgestellt worden. Es war denkbar, daß dieser Einfluß mit der Möglichkeit der Bildung von Schlackensuspensionen im Metallbad, d. h. aber mit der verschiedenen Oberflächenspannung von Schlacke zusammenhängt und es wurde deshalb untersucht, ob die Oberflächenspannung der betreffenden Schlacken in einem bestimmten Verhältnis zu ihrer Wirksamkeit auf das Gefüge stände.

Die zu untersuchenden Schlacken sind nun in dem untersuchten Bereich sehr dickflüssig, und es mußten deshalb erst Vorversuche

¹⁾ Gießerei 1934, 493; vgl. ferner E. DIEPSCHLAG u. L. TREUHEIT, Gießerei 18 (1931), 705; P. BARDENHEUER u. A. REINHARDT, Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung, Abhandlung 250; O. v. KEIL †, R. MITSCHKE, A. LEGAT u. H. TRENKLER, Archiv f. d. Eisenhüttenwesen 7, 579.

angestellt werden, in denen die Anwendbarkeit der Blasendruckmethode auf zähe Flüssigkeiten untersucht wurde. Als Kapillaren, an denen Blasen erzeugt wurden, wurden Platinröhrchen verwendet. Es wurde zunächst die Blasenbildung an hochkonzentrierten Gelatine-Zuckerlösungen bei Raumtemperatur studiert. Es zeigte sich, daß bei zu schneller Arbeitsweise sich hinter der ersten aufgestiegenen Blase leicht ein Kanal bildet, der die Kapillarenöffnung mit der aufgestiegenen Blase, d. h. schließlich mit der Außenluft, verbindet und somit eine weitere Messung unmöglich macht. Daraus ergibt sich die Regel, daß man bei zähen Flüssigkeiten ganz besonders langsam den Druck steigern muß und am besten nach jeder Messung die Kapillare aus der Flüssigkeit hebt und erst dann eine zweite Blase erzeugt.

Nach diesen Richtlinien wurde nun zunächst ein Lithiummetasilikat gemessen, für das ein Wert bereits vorliegt¹⁾. Bei den Messungen an Schlacke befand sich diese in einem Platintiegel, die Druckkapillare hatte einen inneren Durchmesser von 550 μ . Ihre Brauchbarkeit wurde durch Bestimmung der Oberflächenspannung des Wassers in jedem einzelnen Falle nachgeprüft. Wasser konnte verwendet werden, da die Schlacken das Platin benetzten. Aus demselben Grunde wurde auch mit dem inneren Kapillardurchmesser gerechnet (vgl. Abhandlung I).

Für Li_2SiO_3 ergab sich bei 1460° $\alpha = 345$ dyn/cm in 7 Messungen mit einem Fehler, der wesentlich unter 1% blieb. Als Wert für die Dichte wurde verwendet $d = 2,61$. Der aus der Literatur bekannte Wert ist $\alpha = 353$ dyn/cm. Die Blasendruckmethode ist also unter den geschilderten Vorsichtsmaßregeln sehr gut auf Schlacke anzuwenden.

Es sollten nunmehr 3 Schlacken der Arbeit von E. DIEPSCHLAG und M. MICHALKE untersucht werden. Ihre Zusammensetzung ist aus der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

Vers. Nr.	SiO_2 in %	Al_2O_3 in %	CaO in %	MgO in %	FeO in %	Graphit-ausbildung	Meß-temp. in °C	α dyn/cm	Dichte
25	35,43	12,44	42,02	8,39	1,72	90% fein 10% normal	1545	495	3,13
36	62,0		36,10		1,90	55% grob 35% fein 10% normal	1515	385	2,74
13	2,8	47,66	40,66	7,28	1,55	100% normal	1440	517	2,93

¹⁾ E. M. JAEGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 101, (1917), 1.

Sie hatten auf die Graphitausbildung eines unter ihnen erschmolzenen Gußeisens die ebenfalls dort angegebene Wirkung gehabt. In den nächsten Spalten sind die gemessenen Oberflächenspannungen aufgeführt.

Die Verschiedenartigkeit des Gefüges unter verschiedenen Schlacken unter sonst gleichen Umständen kommt jedenfalls daher, daß die Keimbildung im Metallbade verschieden ist, und zwar sind bei grobem Graphit Fremdkeime vorhanden, die die Kristallisation bei der Temperatur der beginnenden Erstarrung sofort einleiten. Bei feinem Graphit fehlen diese. Entsprechend dieser Auffassung wurde bei grobem Graphit keine Unterkühlung, wohl aber bei feinem Graphit eine solche von MICHALKE und DIEPSCHLAG festgestellt.

Die Entstehung fremder nichtmetallischer Keime kann auf verschiedene Weise verstanden werden:

1. Es können insbesondere im Lichtbogenofen Schlackenkeime im Bade suspendiert werden. Es müssen dann Schlacken mit geringer Oberflächenspannung eher Suspensionen bilden, als solche mit großer Oberflächenspannung. In der Tat hat Schmelze 36 mit dem geringen Wert der Oberflächenspannung groben Graphit, also Keimbildung aufzuweisen.

2. Im Bade entstehen Desoxydationsprodukte. Ihre Entstehung und ihr Verschwinden in der Schlackendecke hängt von chemischen, aber auch von physikalischen Faktoren und hier unter den vorliegenden Umständen wieder in erster Linie von der Oberflächenspannung ab. Unter den waltenden Verhältnissen müssen die Desoxydationsprodukte in ihrer Zusammensetzung den Schlacken entsprechen haben, denn bei siliciumreichen Schlacken müssen auch die Desoxydationsprodukte auf dem Umwege über das Metall siliciumreich geworden sein. Es kann also auch hier bei der Koagulation in demselben Sinne wie unter 1. die Schmelze 36 benachteiligt gewesen sein.

Die Schmelze 25, die eine sehr feine Graphitausbildung zeigte, weist eine hohe Oberflächenspannung auf, was der oben ausgesprochenen Erwartung entspricht; Schmelze 13, die praktisch die gleiche Oberflächenspannung wie 25 aufweist, steht in der Graphitausbildung zwischen den beiden Extremen. Aus den wenigen Versuchen ergibt sich also, daß bei der Einwirkung von Schlacke auf metallische Bäder außer auf die chemischen Faktoren auch auf

physikalische Faktoren, wie die Oberflächenspannung, zu achten ist¹⁾. Im einzelnen ist im vorliegenden Falle noch bemerkenswert, daß hier nicht einmal ein Überwiegen des chemischen Einflusses sich ergibt, denn die chemisch von der Schlacke 36 verschiedenste Schlacke ist Schlacke 13. Sie wirkt jedoch auf die Keimbildung nicht so, wie die physikalisch ebenso, aber chemisch nicht so verschiedene Schlacke 25.

Der Helmholtzgesellschaft danken wir für die Förderung der Arbeit vielmals.

¹⁾ Über Dichte und innere Reibung vgl. F. LATTI, E. KILLING u. F. SAUERWALD, Kohle und Erz **29** (1932), 62; Stahl und Eisen **53** (1933), 313; F. SAUERWALD, „Physikalische Chemie der metallurgischen Reaktionen“, Berlin, Springer 1930, S. 117.

Breslau, Lehrstuhl für Metallkunde und Materialprüfung der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1935.

Revision des Atomgewichtes des Tellurs

III. Mitteilung

Analyse des Tellurtetrachlorides

Von O. HÖNIGSCHMID und H. BAUDREXLER

Im Anschluß an die 1933 von dem einem von uns in Gemeinschaft mit R. SACHTLEBEN und K. WINTERSBERGER mitgeteilte Analyse des Tellurtetrabromids¹⁾, die zu dem Werte $\text{Te } 127,61$ führte, haben wir nunmehr die Untersuchung auch auf die Analyse des Tellurtetrachlorids ausgedehnt.

Während das Tetrabromid nur unter vermindertem Druck oder im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar ist, bei der Sublimation unter normalem Druck jedoch während der ganzen Dauer der Operation teilweise Dissoziation in schwarzes Dibromid erleidet, das sich dank seiner leichteren Flüchtigkeit unschwer vom Tetrabromid abtrennen läßt, kann das Tetrachlorid nach den Angaben der Literatur sowohl im Chlor- oder Stickstoffstrom wie auch im Vakuum ohne sichtbare Zersetzung sublimiert werden. Jede Spur von gebildetem Dichlorid sollte leicht an seiner schwarzen Farbe zu erkennen sein. Es wäre demnach zu erwarten gewesen, daß die Darstellung des reinen Tellurtetrachlorids und seine Analyse keinen nennenswerten Schwierigkeiten begegnen würde. Gleichwohl lieferten die entweder bei normalem Druck oder im Hochvakuum sublimierten Analysenproben des Tetrachlorids zu hohe, und was besonders bedeutsam ist, schwankende Atomgewichtswerte. Wie wir diesen unerwarteten Schwierigkeiten zu begegnen suchten, soll im folgenden experimentellen Teil näher beschrieben werden. Wir glauben schließlich ein definiertes Tetrachlorid von stöchiometrischer Zusammensetzung dargestellt zu haben, dessen Analyse den bei der Untersuchung des Tetrabromids erhaltenen Wert bestätigt.

Reinigung der Materialien

Die benötigten Reagentien wie Wasser, Salz-, Salpeter- und Weinsäure, sowie das Atomgewichtssilber waren nach den wiederholt beschriebenen Standardmethoden gereinigt.

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID, R. SACHTLEBEN u. K. WINTERSBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 242.

Das zur Darstellung des Tetrachlorids verwendete Chlor wurde einer Stahlflasche entnommen, die uns von der I.G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt worden war. Das Chlor stellte eine Mittelfraktion dar, die frei war von den übrigen Halogenen und nur etwas Sauerstoff bzw. Chlorsauerstoffverbindungen enthielt, wie bei den analogen Versuchen zur Darstellung des Niobpentachlorids erkannt worden war. Es wurde von diesen Beimengungen durch Überleiten über glühende Holzkohle befreit.

Tellur. Es standen uns zwei Proben von Tellur zur Verfügung.

1. Tellur pro anal. „Kahlbaum“ wurde bei 70° in Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,25 gelöst, nach Filtration der Lösung das basische Nitrat zur Kristallisation gebracht, das Salz noch dreimal aus Salpetersäure von der gleichen Konzentration umkristallisiert und schließlich im elektrischen Tiegelofen zu Dioxyd verglüht. Zur Gewinnung des metallischen Tellurs wurde das in 20%iger Salzsäure gelöste Oxyd mit frisch destilliertem Hydrazin reduziert. Das so erhaltene Metall wurde getrocknet und einmal im Wasserstoffstrom destilliert (Präparat I).

Eine weitere Tellurprobe wurde uns von Herrn Dr. PH. SIEDLER, Griesheim, in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt. Sie stammte von der Baltimore Copper Smelting and Rolling Co.

Die Reinigung dieses Materials wurde in der Mitteilung über die Analyse des Tetrabromids ausführlich beschrieben, weshalb eine kurze Skizzierung des Reinigungsvorganges genügen möge. Nach einer Vorreinigung durch einfache Destillation im Wasserstoff unter Verwerfung eines größeren Rückstandes, der die schwerer flüchtigen Metalle enthalten sollte, wurde das Tellurmetall in das basische Nitrat verwandelt, dieses umkristallisiert, verglüht und das erhaltene Oxyd in salzsaurer Lösung mit Hydrazin reduziert. Das trockene Metall wurde zwei- bis dreimal im Hochvakuum destilliert. Die von Prof. W. GERLACH durchgeführte spektroskopische Untersuchung ergab die völlige Reinheit dieses Metalls (Präparat II).

Darstellung des Tellurtetrachlorids

Zur Darstellung des Tellurtetrachlorids diene zunächst der schon wiederholt beschriebene Quarzeinfüllapparat, den wir gewöhnlich zur Gewinnung sublimierbarer Metallhalogenide verwenden. Er besteht im wesentlichen aus einem 20 mm weiten mit einer langen Ausbuchtung versehenen Quarzrohr und einem an dieses durch einen

Flanschschliff angeschlossenen Glasteil, der zur Aufnahme des Wägeglasses und seines Stopfens dient und der mittels eines Normalschliffs mit einer ausgedehnten Trockenapparatur verbunden wird, welche die benötigten Gase als Luft, Stickstoff, Chlor und Chlorwasserstoff liefert. In das Quarzrohr wird ein System von drei engeren Quarzrohren geschoben, von denen das erste, das dem Flansch zunächst zu liegen kommt, durch eine Einschnürung in zwei Abteilungen geteilt ist, deren erste zur Aufnahme des Quarzschiffchens mit dem Tellurmetall, die zweite für das zum erstenmal sublimierte Tetrachlorid bestimmt ist. Daran schließt sich vermittels eines kleinen Schliffes ein gewogenes Quarzröhrchen, in welchem bei der zweiten Sublimation das Chlorid gesammelt und geschmolzen wird. Schließlich folgt ein drittes, bedeutend engeres Quarzröhrchen, das abziehende Chloriddämpfe durch den verengten Ausgang des äußeren Quarzrohres in einen aufgeschliffenen Vorstoß leitet. Diese Apparatur ermöglicht es das gewogene Quarzröhrchen mit dem geschmolzenen Chlorid nach Beendigung des Versuches in vollkommen trockenem Luftstrom in sein Wägeglas einzuschließen, ohne es mit der Laboratoriumsluft in Berührung zu bringen.

Metallisches Tellur reagiert sowohl in Pulverform wie in derben Stücken sehr leicht mit Chlor und die Reaktion führt stets über das schwarze Dichlorid bis zum weißen Tetrachlorid. Bei 150—200° verläuft die Reaktion sehr rasch, ohne daß nennenswerte Verluste durch Verflüchtigung des leicht flüchtigen Chlorids auftreten. Wurde das Tellur in einem Quarzschiffchen zur Reaktion gebracht, so füllte sich dieses bei der angegebenen Temperatur rasch mit einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die offenbar eine Lösung von Dichlorid in Tetrachlorid darstellt. Mit dem Fortschreiten der Chlorierung hellte sich der Schiffcheninhalt immer mehr auf, bis er schließlich schön bernsteingelbe Farbe annahm, d. h. reines Tetrachlorid vorlag. An diese Darstellung des Chlorids schloß sich die erste Sublimation desselben. Da der Siedepunkt des Tetrachlorids bei 414° liegt, der des Dichlorids dagegen schon bei 324°, sollte eine quantitative Trennung beider unschwer zu erreichen sein.

Es erwies sich als unerläßlich, das Chlorid vor der zweiten Sublimation, durch welche es in dem gewogenen Quarzröhrchen gesammelt wird, einer Behandlung im Chlorwasserstoffstrom zu unterwerfen, wobei es gleichgültig war, ob es im Chlorwasserstoff sublimiert oder kurze Zeit in diesem Gas im Schmelzfluß erhalten wurde. Ohne diese Behandlung, die an dem Aussehen des Chlorids nichts änderte,

ergaben die Chloridproben bei der Analyse zu hohe Atomgewichtswerte, die alle über 128 lagen und untereinander regellos schwankten, so daß die Annahme gerechtfertigt erscheinen kann, daß ursprünglich eine Beimischung von Oxychlorid vorlag, das durch die nachfolgende Behandlung mit Chlorwasserstoff in das Tetrachlorid umgewandelt wird.

In diesem Zusammenhange möchten wir auf die gleiche Beobachtung von CHIKASHIGE¹⁾ verweisen, der im Jahre 1896 Tellurtetrachlorid darstellte und für Zwecke der Atomgewichtsbestimmung analysierte, sowie auf den Befund von DANNEEL und SCHLOTTMANN²⁾, die metallisches Tellur im Sulfurylchloriddampf erhitzen und dabei ein weißes kristallisiertes Chlorid erhielten, das nur 50,48% Cl enthielt statt der für TeCl_4 berechneten 52,60% Cl und das sie deshalb als ein Gemisch von 95,4% TeCl_4 und 4,6% TeCl_2 ansprechen.

Wir sind geneigt zu glauben, daß es sich hier um zwei getrennte Erscheinungen handelt. Erstens einmal scheint bei der Darstellung des Tetrachlorids, wenn Spuren von Sauerstoff zugegen sind, sehr leicht ein Oxychlorid zu entstehen, das durch Erhitzen im Chlorwasserstoff in Tetrachlorid umgewandelt wird; dann aber erleidet das Tetrachlorid, wenn es über seine Sublimationstemperatur erhitzt wird, auch in einer Chloratmosphäre in geringem Maße Dissoziation, ohne daß dabei schwarzes Dichlorid als selbständige Phase in Erscheinung tritt. Es könnte ja sein, daß es farblose Zwischenstufen oder feste Lösungen zwischen Di- und Tetrachlorid gibt.

Wir haben allerdings alles getan, um bei unseren Synthesen des Tetrachlorids jede Spur von Sauerstoff auszuschließen. Der verwendete Stickstoff war soweit von Sauerstoff befreit, daß er, wie die gleichzeitig durchgeführten quantitativen Synthesen des Silbertellurids zeigten, tagelang über geschmolzenes Tellur bei 600—700° geleitet werden konnte, ohne daß dieses seine glänzende, quecksilberähnliche Oberfläche verlor, obwohl es gegen Sauerstoff sehr empfindlich ist. Das Chlor war, wie schon erwähnt, durch Überleiten über glühende Holzkohle von Sauerstoff und Chloroxyden befreit worden, so daß es schwer ist, bei unserer Versuchsanordnung die Quelle für die Oxydbildung aufzufinden. Gleichwohl muß sie vorhanden gewesen sein, denn ohne die Annahme einer vorhergegangenen Oxychloridbildung läßt sich die Wirkung der nachfolgenden Behandlung im Chlorwasserstoff nicht erklären.

¹⁾ M. CHIKASHIGE, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 881.

²⁾ H. DANNEEL u. F. SCHLOTTMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 212 (1933), 229.

Um in reproduzierbarer Weise zu einem Tellurtetrachlorid von anscheinend stöchiometrischer Zusammensetzung zu gelangen, arbeiteten wir in der folgenden Weise.

Das grob zerstoßene und im Wasserstoffstrom bis nahe zum Schmelzpunkt erhitzte Tellurmetall wird bei $270\text{--}280^\circ$ in der für die Darstellung sublimierbarer Halogenide in unserem Laboratorium immer verwendeten und oben bereits beschriebenen Apparatur chloriert. Sobald der Inhalt des Quarzschiffchens ganz hellgelb geworden ist, wird das Tetrachlorid bei $280\text{--}290^\circ$ im Chlor-Chlorwasserstoffgemisch zweimal sublimiert und während der zweiten Sublimation in einem gewogenen Quarzröhrchen gesammelt. Der Chlorwasserstoff wird dann abgestellt und das Sublimat im Chlorstrom geschmolzen. Schließlich wird das Chlor durch Stickstoff verdrängt und die Schmelze in diesem Gas erstarren und erkalten gelassen. Um sicher zu sein, daß kein überschüssiges Chlor oder Chlorwasserstoff in dem geschmolzenen Chlorid gelöst bleibt, wurde in einzelnen Versuchen das Tetrachlorid nochmals in reinem Stickstoff geschmolzen, ohne daß dadurch die Analysenresultate beeinflußt wurden.

Wir haben auch Versuche zur Sublimation bzw. Destillation des Tellurtetrachlorids im Hochvakuum ausgeführt und uns hierzu eines Glasapparates bedient, der im wesentlichen jenem nachgebildet war, den wir zur Gewinnung und Sublimation des Tetrabromids benutzten und in der diesbezüglichen Mitteilung abbildeten. Er wurde nur insofern abgeändert, als an den Reaktionsraum, in welchem die Chlorierung erfolgte, mittels Kapillaren mehrere Sublimationskammern angeschlossen waren, deren letzte neben dem Gasableitungsrohr noch mit einem Zerschlagventil versehen war, an welches ein Rohr mit mehreren durch Kapillaren getrennten Kugeln angeschmolzen werden konnte. Der Reaktionsraum war hier etwas einfacher gestaltet, da das Einleitungsrohr für die benötigten Gase direkt in der Längsrichtung des Apparates angesetzt war.

Das Metall wurde in die Reaktionskammer eingefüllt und diese selbst mittels eines Normalschliffs mit der Trockenapparatur für Luft, Stickstoff, Chlor und Chlorwasserstoff verbunden. Die Gase konnten einzeln oder gemischt entnommen werden.

Die Darstellung des Chlorids erfolgte bei 250° . Dabei wurden alle Sublimationskammern bis auf die erste, die sich an den Reaktionsraum schloß, warm gehalten, um dort eine Kondensation abziehender Chloriddämpfe zu verhindern. Sobald die Chlorierung vollendet war, was an der hellgelben Farbe des geschmolzenen Chlorids zu erkennen

ist, wurde die Temperatur auf 290° gesteigert und die erste Sublimation im Chlorstrom ausgeführt. Darauf folgte eine zweite Sublimation im Chlor-Chlorwasserstoffgemisch und das erhaltene Sublimat wurde in reinem Chlor geschmolzen, um eine Dissoziation tunlichst zu vermeiden. Erst nach dem Abkühlen wurde das Chlor durch Stickstoff verdrängt. Die leergewordenen Glaskammern wurden nunmehr abgeschmolzen und die letzte, jetzt mit dem Chlorid gefüllte, an die Hochvakuumpumpe angeschlossen und vollständig evakuiert. Durch Abschmelzen der entsprechenden Kapillare wurde sie verschlossen. An das Zerschlagventil wurde nunmehr das Kugelrohr angeschmolzen, getrocknet, evakuiert und durch Abschmelzen der letzten Kapillare von der Pumpe getrennt. Nach Öffnen des Ventils erfolgte die Verteilung des Chlorids auf die einzelnen Kugeln durch Destillation. Die Heizung geschah mittels eines elektrischen Röhrenofens, in welchem sich der ganze Sublimationsapparat leicht verschieben ließ. Bei etwa 170° sammelte sich in der äußersten Kugel, die allein aus dem Ofen herausragte, ein geringes Sublimat, das wir als Vorlauf betrachteten und deshalb die Kugel abschmolzen. Bei Steigerung der Temperatur auf $200\text{--}220^{\circ}$ destilliert das Chlorid im Vakuum über und sammelt sich in flüssiger Form in der jeweils der Ofenmündung nächsten Kugel. Eine Dosierung des Analysenmaterials ist dadurch sehr erleichtert. Die Destillation geht bei konstanter Temperatur gleichmäßig vor sich, ohne daß irgendein Rückstand zurückbleibt. Nur ist es auffallend, daß sich zumeist in den Kapillaren zwischen den einzelnen Kugeln ganz kleine Mengen eines schwarzen, deutlich erkennbaren Sublimats kondensieren und zwar auch dann, wenn durch längeres vorheriges Erhitzen das anfänglich etwa vorhandene Dichlorid sichtbar in die nachträglich abgeschmolzene Vorlage getrieben worden war. Die Erscheinung läßt sich nur so erklären, daß während der Destillation im Hochvakuum eine partielle Dissoziation des Tetrachlorids stattfindet und Anteile des gebildeten Dichlorids durch vorzeitige Kondensation dem Gleichgewichtssystem entzogen werden.

Beim Verteilen einer größeren Menge Tetrachlorid auf 4 bis 5 Kugeln kann es geschehen, daß einzelne derselben deutlich sichtbare schwärzliche Verfärbung des Sublimats zeigen und dann bei der Analyse zu hohe Werte liefern, die über 127,7, meist bis zu 128 liegen, während andere wiederum ein tadelloses Chlorid von einheitlichem Aussehen und rein-gelblichweißer Farbe enthalten, das richtige Analysenwerte gibt.

Nach vielen Versuchen, bei welchen die Arbeitsbedingungen in vielfältiger Weise variiert wurden, kamen wir zu der Überzeugung, daß es nicht möglich ist, das Tellurtetrachlorid in reproduzierbarer Weise unter Vermeidung jeglicher Dissoziation im Hochvakuum zu sublimieren bzw. zu destillieren. Die Analysen einiger dem äußeren Aussehen nach tadelloser Proben des im Hochvakuum destillierten Tetrachlorids haben wir in der weiter unten folgenden Tabelle zusammengestellt, bemerken aber dazu, daß es sich mehr oder weniger um Zufallstreffer handelt.

Wägung des Tellurtetrachlorids

Zur Ausführung der Wägung diente eine hochempfindliche Waage von Kaiser und Sievers, Hamburg, mit Mikroskopablesung, welche die Hundertstelmilligramme in ganzen Graden der schwingenden Skala abzulesen gestattet. Der Präzisionsgewichtssatz von Rueprecht, Wien, war nach T. W. RICHARDS geeicht. Die durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführten Wägungen wurden für den luftleeren Raum korrigiert. Der Berechnung der Vakuumkorrekturen wurden die folgenden spezifischen Gewichte zugrunde gelegt. Da das spezifische Gewicht des Tellurtetrachlorids bisher nicht bekannt war, haben wir es durch Wägung des geschmolzenen Chlorids unter Cyclohexan, in welchem es unlöslich ist, erstmalig bestimmt und finden es gleich 3,01.

Messinggewichte	8,4	Tellurtetrachlorid	3,01
Silber	10,49	Glas	2,64
Silberchlorid	5,56	Mittlere Luftdichte	0,00113

Das unter normalem Druck in ein gewogenes Quarzröhrchen sublimierte und darin geschmolzene Chlorid wurde in normaler Weise durch Substitution mit Hilfe eines Gegengewichtes gewogen.

Die Kugeln mit dem im Hochvakuum destillierten Chlorid wurden zunächst mit Chromschwefelsäure gewaschen, getrocknet und dann durch Substitution mit geeichten Gewichten in Luft gewogen und dabei gleichzeitig zur Bestimmung der Luftdichte Barometerstand, Temperatur und Luftfeuchtigkeit bestimmt. Anschließend wurde der Auftrieb der Kugel unter Wasser festgestellt, wobei die Räumigkeit des Wassers bei der jeweiligen Wägungstemperatur in Anrechnung gebracht wurde. Aus dem Gewicht der Kugel in Luft abzüglich ihres Auftriebes unter Wasser multipliziert mit der Räumigkeit desselben ergibt sich das Volumen der Kugel. Hieraus berechnet sich die Vakuumkorrektur der Kugel für die Wägung in Luft nach der Gleichung:

$$\text{Vakuumkorrektur} = \text{Luftdichte} \cdot \left(v - \frac{1}{8,4} \cdot g \right)$$

v = Kugelvolumen

g = Gewicht der Kugel in Luft.

Analyse des Tellurtetrachlorids

Die Auflösung des Chlorids erfolgte in konzentrierter Weinsäurelösung, welche, wie wir schon in anderen Fällen festgestellt haben, die genaue Bestimmung der zu ermittelnden Verhältnisse $\text{TeCl}_4 : 4\text{Ag} : 4\text{AgCl}$ in keiner Weise stört.

Handelte es sich um die Auflösung des im Quarzröhrchen gesammelten Chlorids, so geschah dieselbe in einem 3 Liter fassenden Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen. In den schräg gehaltenen Kolben, der mit 70—80 cm³ Weinsäurelösung 1 : 2 beschickt war, wurde das Quarzröhrchen aus dem Wägegglas gleiten gelassen, dieses mit Weinsäurelösung und reinem Wasser ausgespült und der Kolben sofort geschlossen. Die Auflösung erfolgte sehr rasch ohne Auftreten irgendwelcher Nebelbildung. In üblicher Weise wurde das leere Röhrchen mittels eines Platindrahts an seiner Öse aus der Lösung herausgehoben und gründlichst gewaschen. Die Lösung wurde auf 1000—1200 cm³ verdünnt und mit etwas Salpetersäure angesäuert.

Die mit dem im Vakuum destillierten Chlorid gefüllten Kugeln wurden in einem starkwandigen mit Schliffstopfen versehenen Erlenmeyerkolben aus Jenaglas von 1 Liter Inhalt unter 25—30 cm³ Weinsäurelösung 1 : 1 in üblicher Weise zertrümmert. Die Auflösung erfolgte in wenigen Minuten. Die Lösung wurde auf etwa 500 cm³ verdünnt und direkt in den Fällungskolben filtriert, wobei die Glascherben in einem Platin-Neubauertiegel gesammelt, gut gewaschen, bei 300° getrocknet und gewogen wurden. Das Filtrat wurde auf etwa 1000 cm³ verdünnt.

Die Fällung des Chlorions erfolgte mit der für die gewogene Chloridmenge berechneten und genau ausgewogenen Menge Silber, das in dem hierzu immer verwendeten Kolben mit eingeschliffenem Kugelrohr in 34%iger Salpetersäure gelöst worden war. Diese Lösung wurde vor ihrer Verwendung auf 500—750 cm³ verdünnt.

Die beiden Verhältnisse $\text{TeCl}_4 : 4\text{Ag} : 4\text{AgCl}$ wurden in der oft beschriebenen Weise mit Hilfe des Nephelometers bestimmt, wobei die zu titrierenden Lösungen während der ganzen Titration zwecks Erniedrigung der Löslichkeit des Chlorsilbers mit Eis auf 0° gekühlt wurden.

Resultate:

1. Bei normalem Druck sublimiertes Chlorid

Verhältnis $\text{TeCl}_4 : 4\text{Ag}$

Nr.	Präp.	TeCl_4 im Vakuum	Ag im Vakuum	$\text{TeCl}_4 : 4\text{Ag}$	At.-Gew. von Te
1	II	3,10877	4,97861	0,624425	127,62
2	II	3,10067	4,96557	0,624434	127,63
3	II	2,76664	4,43026	0,624487	127,65
4	II	3,22268	5,16097	0,624433	127,63
5	II	2,83816	4,54547	0,624393	127,61
6	II	2,48858	3,98535	0,624432	127,63
7	II	2,90220	4,64760	0,624451	127,64
8	II	2,46428	3,94633	0,624449	127,63
9	II	2,28970	3,66727	0,624361	127,60
10	II	2,87152	4,59861	0,624432	127,63
11	II	2,41697	3,87036	0,624482	127,65
12	II	2,07278	3,31955	0,624416	127,62
		32,54295	52,11595	0,624433	127,63

Verhältnis $\text{TeCl}_4 : 4\text{AgCl}$

Nr.	Präp.	TeCl_4 im Vakuum	AgCl im Vakuum	$\text{TeCl}_4 : 4\text{AgCl}$	At.-Gew. von Te
3a	II	2,76664	5,88640	0,470006	127,65
4a	II	3,22268	6,85689	0,469929	127,64
5a	II	2,83816	6,03937	0,469943	127,61
6a	II	2,48858	5,29502	0,469985	127,64
7a	II	2,90220	6,17487	0,470002	127,65
8a	II	2,46428	5,24358	0,469961	127,62
9a	II	2,28970	4,87216	0,469956	127,62
10a	II	2,87152	6,11069	0,469918	127,60
11a	II	2,41697	5,14279	0,469973	127,63
12a	II	2,07278	4,41041	0,469975	127,63
		26,33351	56,03218	0,469971	127,63

2. Im Hochvakuum destilliertes Chlorid

Verhältnis $\text{TeCl}_4 : 4\text{Ag}$

Nr.	Präp.	TeCl_4 im Vakuum	Ag im Vakuum	$\text{TeCl}_4 : 4\text{Ag}$	At.-Gew. von Te
1	I	3,28709	5,26438	0,624402	127,61
2	I	2,55532	4,09223	0,624432	127,63
3	I	4,47487	7,16715	0,624358	127,60
4	I	6,26285	10,02985	0,624421	127,62
5	I	3,10159	4,96705	0,624433	127,63
6	II	2,31719	3,71078	0,624448	127,63
		21,99891	35,23144	0,624411	127,62

Verhältnis $\text{TeCl}_4 : 4 \text{AgCl}$

Nr.	Präp.	TeCl_4 im Vakuum	AgCl im Vakuum	$\text{TeCl}_4 : 4 \text{AgCl}$	At.-Gew. von Te
1a	I	3,28709	6,99440	0,469960	127,62
3a	I	4,47487	9,52250	0,469926	127,60
4a	I	6,26285	13,32623	0,469964	127,64
5a	I	3,10159	6,59955	0,469970	127,63
		17,12640	36,44268	0,469955	127,62

Die hier angeführten Analysen des Tellurtetrachlorids ergeben als Mittel für das Atomgewicht des Tellurs den Wert $\text{Te} = 127,63$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,01$.

Es liegen auf Grund der in unserem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs nunmehr folgende drei Ergebnisse vor:

1. Aus den Verhältnissen $\text{TeBr}_4 : 4 \text{Ag} : 4 \text{AgBr}$ 127,61
2. „ „ „ „ $\text{TeCl}_4 : 4 \text{Ag} : 4 \text{AgCl}$ 127,63
3. Aus dem Verhältnis $2 \text{Ag} : \text{Ag}_2\text{Te}$ 127,61

Da, wie in der Einleitung zu dieser Mitteilung näher ausgeführt wurde, die Analysen des Tetrachlorids infolge teilweiser Dissoziation desselben leicht zu hohe Werte liefern, möchten wir den aus diesen Analysen abgeleiteten Wert $\text{Te} = 127,63$ als ein Maximum betrachten, während uns die niedrigere Zahl, errechnet aus den Analysen des Tetrabromids und der quantitativen Synthese des Silbertellurids, als die der Wahrheit näher kommende erscheint.

Zusammenfassung

Es wurde das Tellurtetrachlorid durch Synthese aus seinen Komponenten dargestellt und seine Sublimation bzw. Destillation unter normalem Druck sowie im Hochvakuum studiert. Es ergab sich, daß wohl die erstere Methode nicht aber die letztere es gestattet, das Tellurtetrachlorid von streng stöchiometrischer Zusammensetzung darzustellen.

Die Analysen des unter normalem Druck sublimierten und die einiger ausgewählter Proben des im Hochvakuum destillierten Chlorids ergaben als Mittel für das Atomgewicht des Tellurs den Wert $\text{Te} = 127,63$ bezogen auf die fundamentalen Atomgewichte $\text{Ag} = 107,880$ und $\text{Cl} = 35,457$.

Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung zu Danke verpflichtet.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. April 1935.

Die Hydratation der Ionen, eine Funktion ihres elektrostatischen Potentials

Von H. BRINTZINGER, CHARNG RATANARAT und H. OSSWALD

Mit einer Figur im Text

Die Hydratation der Metallionen ist, wie wir vor kurzem gefunden haben¹⁾, eine Funktion des elektrostatischen Potentials der Ionen, d. h. sie ist proportional der Ionenladung und umgekehrt proportional dem Ionenradius. Bei der Berechnung des elektrostatischen Potentials wurde angenommen, daß sich die elektrostatische Ladung im Zentrum einer gedachten, durch die Elektronenschalen begrenzten Kugel befinde und mit einer Stärke, die umgekehrt proportional ist dem Abstand dieses Mittelpunktes von der äußersten Elektronenschale (also dem Ionenradius), auf die das Ion umgebenden Wassermoleküle wirke. Dies trifft zu für die Kationen, bei denen der Kern der Sitz der (positiven) Ionenladung ist.

Bei den Anionen befindet sich aber der Sitz der (negativen) Ladung, mit der sie auf die positiven Pole der dipolaren Wassermoleküle zu wirken vermögen, nicht im Kern, also im Zentrum, sondern in der äußersten Elektronenschale. Trotzdem ist auch in diesem Falle das elektrostatische Potential so zu berechnen, als befände sich die Ladung im Mittelpunkt des Anions.

Da das elektrostatische Potential sich für beide Ionenarten als proportional der Ionenladung und umgekehrt proportional dem Ionenradius in gleicher Weise ergibt, und da die Wirkung des elektrostatischen Potentials der Kationen wie auch der Anionen auf die umgebenden dipolaren Wassermoleküle gleichartig ist, obwohl sie durch entgegengesetzte Ladungen bedingt wird, schien es uns aussichtsreich zu sein zu untersuchen, ob eine lineare Abhängigkeit der Ionenhydratation vom elektrostatischen Ionenpotential für die Anionen wie für die Kationen besteht.

Wir hatten für die Berechnung der Hydratation der Metallionen das Thiosulfation als Bezugsion mit 12 Molekülen Wasser hydratisiert angenommen; dieser Wert ergab sich durch Berechnung aus der

¹⁾ H. BRINTZINGER u. CHARNG RATANARAT, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 317.

in der Literatur angegebenen, aus der Wasserüberführung ermittelten Hydratation von Kalium- und Natriumion. Bei Zugrundelegung von $(\text{S}_2\text{O}_3, 12\text{H}_2\text{O})^{2-}$ als Bezugsion werden nun aber auffallenderweise zu kleine Ionengewichte sowohl für das Cäsiumion als auch für die Halogenionen gefunden; dies weist darauf hin, daß die Hydratation des Thiosulfations zu klein angenommen wurde. Leider sind Absolutwerte für die Ionenhydratation, auf die wir uns beziehen könnten, nicht bekannt, wir waren deshalb gezwungen, wieder einen relativen, aber für alle Bestimmungen ausreichenden Wert für die Hydratation unseres Bezugsions anzunehmen. Einen solchen unteren Grenzwert erhielten wir, indem wir die Hydratation des am wenigsten hydratisierten Jodions gleich Null setzten und nun aus dem Gewicht des Jodions (126,93) und den Dialysenkoeffizienten von Jod- und dem Bezugsion das Gewicht des hydratisierten Bezugsions und damit auch dessen Hydratation berechneten. So fanden wir als unteren Grenzwert für die Hydratation von Thiosulfat- bzw. Chromation 21 Moleküle elektrostatisch gebundenen Wassers¹⁾. Durch die Annahme einer stärkeren Hydratation des Bezugsions wird natürlich an der von uns gefundenen linearen Abhängigkeit der Ionenhydratation vom elektrostatischen Potential der Metallionen nichts geändert; nur die Neigung der diese Gesetzmäßigkeit zeigenden Geraden wird etwas steiler.

Wir bestimmten auf die in unseren früheren Arbeiten²⁾ angegebene Weise die Dialysenkoeffizienten von Jod-, Brom-, Chlor-, Fluor-, Rubidium- und Cäsiumion. Die untersuchten Lösungen waren 0,1 n an diesen Ionen und 2 n an Ammoniumnitrat, das als Fremdelektrolyt angewandt wurde, damit die zu untersuchenden Ionen elektrostatisch unabhängig von ihren zugehörigen entgegengesetzt geladenen Ionen durch die Membran diffundieren konnten. Als Membran diente Cuprophan Qualität 15. Das Bezugsion war Thiosulfation. Die Konzentrationen c_0 und c_t ($t = 1/2, 1$ und $1 1/2$ Stunden) wurden für Jod-, Brom- und Chlorion titrimetrisch nach VOLHARD, für Fluorion gravimetrisch als Calciumfluorid, für Rubidium- und Cäsiumion gravimetrisch als Sulfat ermittelt. Die Dialysenkoeffizienten wurden hieraus nach $\lambda_x = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$

¹⁾ Da das Jodion sicher auch Wasser elektrostatisch zu binden vermag, ist die wahre Hydratation von Thiosulfat- und Chromation größer als 21 Moleküle Wasser.

²⁾ Vgl. H. BRINTZINGER und Mitarbeiter, Z. angew. Chemie 46 (1933), 389; 47 (1934), 61; Z. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934), 172, 177; 221 (1934), 21; 222 (1935), 113, 312, 317 u. a.

bestimmt. Die Gewichte der hydratisierten Ionen errechneten sich aus den Dialysenkoeffizienten der untersuchten Ionen und des Bezugsions, sowie aus dem Gewicht des hydratisierten Bezugsions nach $M_x = \frac{(\lambda_{\text{Bezugsion}})^2 \cdot M_{\text{Bezugsion}}}{(\lambda_x)^2}$. Durch Subtraktion des Atomgewichts von dem so erhaltenen Gewicht des betreffenden hydratisierten Ions wurde das Gewicht der Wasserhülle gefunden, aus dem sich durch Division mit 18 die Zahl der von dem Ion gebundenen Wassermoleküle ergab.

Tabelle 1

Ion	λ_x	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$	Hydratation	Elektrostat. Potential. Ein- heiten d. elek- trostat. C.G.S.
Jod	1,2170 \pm 0,0032	0,6224	0	2,2 \cdot 10 ⁻²
Brom	1,2430 \pm 0,0026	0,6397	2,8	2,5 \cdot 10 ⁻²
Chlor	1,2691 \pm 0,0022	0,6331	4,8	2,6 \cdot 10 ⁻²
Fluor	0,9226 \pm 0,0034	0,6486	12,4	3,6 \cdot 10 ⁻²
Cäsium	1,3000 \pm 0,0030	0,8104	3,2	2,9 \cdot 10 ⁻²
Rubidium	1,2595 \pm 0,0041	0,7458	4,8	3,2 \cdot 10 ⁻²
Kalium	1,1463 \pm 0,0052	0,6806	7,4	3,6 \cdot 10 ⁻²
Natrium	0,8646 \pm 0,0053	0,6928	16,2	4,9 \cdot 10 ⁻²
Lithium	0,7478 \pm 0,0046	0,6843	22,4	7,0 \cdot 10 ⁻²
Barium	0,4885 \pm 0,0059	0,5356	25,1	6,4 \cdot 10 ⁻²
Strontium	0,4795 \pm 0,0025	0,5318	29,1	7,1 \cdot 10 ⁻²
Calcium	0,5985 \pm 0,0022	0,6448	33,4	8,2 \cdot 10 ⁻²
Magnesium	0,4747 \pm 0,0040	0,5692	37,8	10,7 \cdot 10 ⁻²
Beryllium	0,2738 \pm 0,0043	0,4909	87,0	17,4 \cdot 10 ⁻²
Mangan(2)	0,4538 \pm 0,0026	0,5503	37,0	Mittel- wert 37,4 9,2 \cdot 10 ⁻²
Eisen(2)	0,4577 \pm 0,0046	0,5654	38,4	
Kobalt(2)	0,4601 \pm 0,0004	0,5599	37,0	
Nickel(2)	0,4643 \pm 0,0023	0,5631	36,8	
Kupfer(2)	0,4669 \pm 0,0022	0,5759	37,9	
Lanthan	0,3761 \pm 0,0017	0,5444	49,3	11,0 \cdot 10 ⁻²
Cer(3)	0,3497 \pm 0,0007	0,5043	48,9	11,4 \cdot 10 ⁻²
Chrom(3)	0,3120 \pm 0,0011	0,5277	75,0	16,1 \cdot 10 ⁻²
Aluminium	0,3046 \pm 0,0025	0,5453	85,8	18,1 \cdot 10 ⁻²
Eisen(3)	0,2971 \pm 0,0030	0,5479	89,5	18,6 \cdot 10 ⁻²
Thorium	0,2777 \pm 0,0024	0,5590	97,4	15,4 \cdot 10 ⁻²

Die Dialysenkoeffizienten, sowie die aus ihnen errechnete Anzahl der an die Ionen gebundenen Wassermoleküle sind in die Tabelle 1 eingetragen, ebenso die elektrostatischen Ionenpotentiale, die aus den von ZACHARIASEN¹⁾ angegebenen Ionenradien berechnet wurden. Um die Hydratation der früher untersuchten Metallionen²⁾ mit der Hydra-

1) W. H. ZACHARIASEN, Z. Kristallogr. 80 (1931), 137.
2) H. BRINTZINGER u. CHARNG RATANARAT, Z. anorg. u. allg. Chem. 222 (1935), 317. Einige der dort angegebenen Dialysenkoeffizienten wurden neu bestimmt.

tation der oben angeführten Ionen vergleichen zu können, wurden beide dadurch auf dieselbe Basis gebracht, daß die Hydratation aller Ionen durch die Bezugnahme auf das mit 21 Molekülen Wasser hydratisierte Thiosulfation berechnet wurde. Die so erhaltenen Werte für die Hydratation der Metallionen sind ebenfalls in die Tabelle 1 aufgenommen.

Die Kurve, die man erhält, wenn man die elektrostatischen Ionenpotentiale auf der Abszisse und die von den betreffenden Ionen gebundene Anzahl von Wassermolekülen auf der Ordinate aufträgt, die

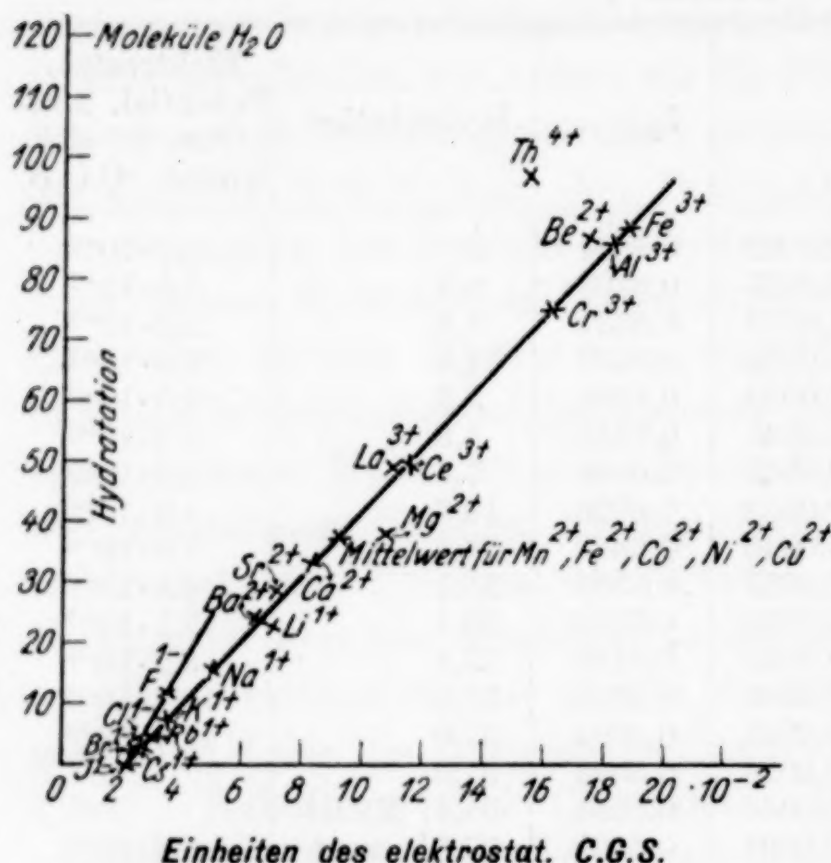


Fig. 1. Die Ionenhydratation, eine Funktion des elektrostatischen Ionenpotentials

in Fig. 1 wiedergegeben ist, zeigt, daß die Hydratation der Ionen, und zwar der Kationen und der Anionen jeweils für sich nahezu eine lineare Funktion des elektrostatischen Potentials ist. Wahrscheinlich sind die wenigen Abweichungen von dieser einfachen Beziehung zurückzuführen auf Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Hydratation oder der Ionenradien. Bei gleichem elektrostatischem Potential zeigen die Anionen eine stärkere Hydratation als die Kationen.

Die Gleichung der den Zusammenhang von Hydratation (H) und elektrostatischem Potential zeigenden Geraden ist nunmehr für die Kationen

$$V = \frac{z \cdot e}{r} = 0,186 \cdot H + 2,18$$

und für die Anionen

$$V = \frac{z \cdot e}{r} = 0,11 H + 2,18.$$

Nach diesen Gleichungen errechnen sich aus der gefundenen Hydratation folgende Ionenradien (die Radien nach ZACHARIASEN sind in Klammern angegeben):

J^{1-} : 2,19 Å (2,19 Å); Br^{1-} : 1,92 Å (1,96 Å); Cl^{1-} : 1,77 Å (1,81 Å); F^{1-} : 1,35 Å (F^{1-} : 1,33 Å); Cs^{1+} : 1,72 Å (1,67 Å); Rb^{1+} : 1,55 Å (1,48 Å);

K^{1+} : 1,33 Å (1,33 Å); Na^{1+} : 0,92 Å (0,98 Å); Li^{1+} : 0,76 Å (0,68 Å);
 Ba^{2+} : 1,40 Å (1,49 Å); Sr^{2+} : 1,26 Å (1,34 Å); Ca^{2+} : 1,14 Å (1,17 Å);
 Mg^{2+} : 1,04 Å (0,89 Å); Be^{2+} : 0,52 Å (0,55 Å); Mn^{2+} : 1,05 Å; Fe^{2+} : 1,03 Å,
 Co^{2+} : 1,05 Å; Ni^{2+} : 1,06 Å; Cu^{2+} : 1,04 Å; La^{3+} : 1,28 Å (1,30 Å);
 Ce^{3+} : 1,27 Å; Cr^{3+} : 0,89 Å; Al^{3+} : 0,79 Å (0,79 Å); Fe^{3+} : 0,76 Å;
 Th^{4+} : 0,96 Å (1,24 Å).

Der Radius des Magnesiumions wird nahezu gleich groß gefunden wie der von Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer und Eisen, in Übereinstimmung mit GOLDSCHMIDT, der für Magnesium und Nickel gleiche Ionenradien angibt. Die Tatsache, daß manche Magnesiumverbindungen mit den entsprechenden Verbindungen von Eisen(2)-, Nickel-, Kobalt(2)-, Mangan(2)- und Kupfer(2)-Ionen isomorph sind und Mischkristalle bilden (z. B. Olivin, Schönite), weist ebenfalls darauf hin, daß die Ionenradien von Magnesium, Eisen(2), Nickel, Kobalt(2), Mangan(2) und Kupfer(2) nahezu gleich sein müssen.

Jena, den 9. März 1935. *Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1935.

Zusammensetzung und Hydratation der komplexen Rhodano-Metallionen im gelösten Zustand

Von H. BRINTZINGER und CHARNG RATANARAT

Mit einer Figur im Text

Die Untersuchung einer Reihe komplexer Cyano-Metallionen¹⁾ mit Hilfe der Dialysenmethode ergab fast ausschließlich solche Ionengewichte, die mit den auf Grund der üblichen Formulierung dieser Ionen anzunehmenden übereinstimmen; in wäßriger Lösung sind demnach die — selbstverständlich hydratisierten²⁾ — Ionen $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{1-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ enthalten. Dagegen ergaben sich für die Cyanoferroat- und Cyanocobaltoationen in wäßriger Lösung Ionengewichte, die ziemlich genau den doppelten der üblicherweise angenommenen entsprechen und somit entweder auf $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2^{8-}$ bzw. $[\text{Co}(\text{CN})_6]_2^{8-}$ oder aber auf $[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4-}$ bzw. $[\text{Co}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4-}$ schließen lassen.

Es schien uns nun interessant, komplexe Anionen mit anderen Liganden zu untersuchen, z. B. Rhodano-, Halogeno-, Cyanato-, Sulfito-, Selenito-, Selenato-, Tellurito-, Carbonato-, Oxalato-, Nitro-, Thiosulfato-, Phosphato- usw. Verbindungen, um alle miteinander zu vergleichen und um feststellen zu können, welchen Einfluß die Art (Volumen, Ladung usw.) des Zentralatoms und der Liganden auf den Bau, die Hydratation usw. der komplexen Ionen hat.

¹⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **221** (1934), 21.

²⁾ Bei der Bezugnahme auf das der üblichen Formulierung entsprechende Ionengewicht des Bezugsions, z. B. $\text{S}_2\text{O}_3'' = 112$, erhält man das Gewicht des untersuchten Ions ohne das Gewicht der Wasserhülle. Die Hydratation des untersuchten Ions und des Bezugsions hebt sich also bei dieser Art der Bestimmung und der Berechnung heraus. Nur wenn die Hydratation der untersuchten Ionen sehr klein ist (z. B. kleiner als die des Kaliumions) werden nach dieser Berechnungsart zu kleine Ionengewichte gefunden. Man wendet dann besser ein sehr schwach hydratisiertes Bezugsion an bzw. setzt das Gewicht des hydratisierten Bezugsions in die Rechnung ein.

Im folgenden soll im Rahmen dieser Aufgabe über die Zusammensetzung und die Hydratation der komplexen Rhodanoionen von Silber, Kupfer(1), Zink, Cadmium, Aluminium, Mangan, Kobalt, Nickel, Eisen(2), Eisen(3), Chrom(3), Vanadin(3), Vanadin(4), Thorium und Cer(4) berichtet werden.

Die für die Bestimmung der Dialysenkoeffizienten erforderlichen Lösungen wurden hergestellt durch Auflösen der Metallrhodanide in 1,5 n-, in manchen Fällen auch in 2 n- bzw. 3 n-Kaliumrhodanidlösung; die Vanadin(3)- und Vanadin(4)-Verbindungen wurden als komplexe Rhodanide erst präparativ gewonnen und als solche in der Kaliumrhodanidlösung gelöst. Thorium und Cer wurden als Nitrate in die Kaliumrhodanidlösung eingetragen. Die Konzentration der Lösungen an dem zu untersuchenden Rhodanokomplex wurde stets auf 0,05 n gehalten (bezogen auf das zugegebene Metallrhodanid). Als Bezugsion diente $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, das unter genau denselben Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Konzentration, Gehalt der untersuchten Lösung an Kaliumrhodanid als Fremdelektrolyt, Membran, spezifischer Membranoberfläche usw. dialysiert wurde.

Bei allen Versuchen war die spezifische Oberfläche: 1, das Volumen der zu dialysierenden Lösungen: 35 cm³, das Volumen der Außenflüssigkeit: 4500 cm³, die Temperatur: 18°C; Außen- und Innenflüssigkeit wurden gerührt; als Membran diente Cuprophane Qualität 15; die Dialysenkoeffizienten eines jeden komplexen Rhodano-Metallions wurden jeweils 6mal bestimmt, und zwar je 2mal durch 1/2-, 1- und 1 1/2-stündige Dialysen. Die Gleichheit der erhaltenen Dialysenkoeffizienten $\lambda_{1/2}$, λ_1 und $\lambda_{1 1/2}$ beweist das Vorhandensein einer einheitlichen Rhodanoverbindung in der Lösung bei den angegebenen Versuchsbedingungen.

Für die Berechnung der Dialysenkoeffizienten nach

$$\lambda_x = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$$

wurden die Konzentrationen c_0 und c_t der Lösungen an den verschiedenen Rhodano-Metallverbindungen folgendermaßen ermittelt: Abgemessene Mengen der Lösungen wurden mit konzentrierter Schwefelsäure zur Zerstörung des Rhodanokomplexes abgeraucht und hierauf das in der Lösung als Sulfat vorhandene Metall quantitativ bestimmt. Das Silber wurde nach VOLHARD titriert, Kupfer jodometrisch, Zink jodometrisch nach LANG, Cadmium nach dem Ausfällen als Sulfid jodometrisch, Aluminium gravimetrisch als Oxyd, Mangan titrimetrisch nach VOLHARD, Kobalt jodometrisch nach

MALAPRADE, Nickel gravimetrisch als Nickel-Dimethylglyoxim, Eisen maßanalytisch mit Kaliumpermanganat, Chrom nach der Oxydation zu Chromat jodometrisch, Vanadin nach der Reduktion mit schwefliger Säure zu Vanadin(4) oxydimetrisch mit Kaliumpermanganat, Thorium durch Fällern als Oxalat und Wägen als Oxyd, Cer durch Fällern als Oxalat und Titration desselben mit Kaliumpermanganat bestimmt.

Die Dialysenkoeffizienten für die Rhodano-Metallionen und für das Bezugsgion $S_2O_3^{2-}$, sowie die errechneten Gewichte der in der Lösung vorhandenen Rhodano-Metallionen und die hieraus sich ergebenden Formulierungen sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Rhodano-Metallion	λ_x	$\lambda_{S_2O_3^{2-}}$	Ionengewicht	
			gef.	berechnet für
Rhodanoargentaation ¹⁾ .	$0,5252 \pm 0,0025$	0,7519	229	$[Ag(SCN)_2]^{1-}$ 224
Rhodanocupraation ²⁾ .	$0,5682 \pm 0,0027$	0,7276	184	$[Cu(SCN)_2]^{1-}$ 180
Rhodanozinkoation ¹⁾ .	$0,4652 \pm 0,0043$	0,7389	283	$[Zn(SCN)_4]^{2-}$ 298
Rhodanocadmation ¹⁾ .	$0,4514 \pm 0,0056$	0,7676	325	$[Cd(SCN)_4]^{2-}$ 345
Rhodanoaluminiumation ³⁾ .	$0,4296 \pm 0,0039$	0,7845	374	$[Al(SCN)_6]^{3-}$ 375
Rhodanomanganation ¹⁾	$0,4888 \pm 0,0023$	0,7663	276	$[Mn(SCN)_4]^{2-}$ 287
Rhodanocobaltoation ¹⁾ .	$0,4046 \pm 0,0042$	0,6570	296	$[Co(SCN)_4]^{2-}$ 291
Rhdanonickeloation ¹⁾ .	$0,4251 \pm 0,0013$	0,6719	280	$[Ni(SCN)_4]^{2-}$ 291
Rhdanoferroation ¹⁾ . .	$0,4748 \pm 0,0036$	0,7534	282	$[Fe(SCN)_4]^{2-}$ 288
Rhdanoferriation ³⁾ . .	$0,4294 \pm 0,0033$	0,7993	388	$[Fe(SCN)_6]^{3-}$ 404
Rhdanochromiation ¹⁾ .	$0,2943 \pm 0,0027$	0,7676	763	$[Cr_2(SCN)_{12}]^{6-}$ 801
Rhdanovanadiation ¹⁾ .	$0,4426 \pm 0,0040$	0,8375	401	$[V(SCN)_6]^{3-}$ 399
Rhdanovanadeation ¹⁾ .	$0,5200 \pm 0,0082$	0,8658	311	$[VO(SCN)_4]^{2-}$ 299
Rhodanothoreation ³⁾ .	$0,3670 \pm 0,0023$	0,8366	582	$[Th(SCN)_6]^{2-}$ 580
				$[ThO(SCN)_6]^{4-}$ 596
Rhodanocereation ¹⁾ . .	$0,3902 \pm 0,0063$	0,8395	519	$[Ce(SCN)_6]^{2-}$ 489
				$[CeO(SCN)_6]^{4-}$ 505

Die meisten der aus den Dialysenkoeffizienten sich ergebenden Ionengewichte entsprechen den aus den gebräuchlichen Formulierungen zu berechnenden Gewichten. Der Wert für das Rhodano-chromiation ist auffallend hoch, er weist darauf hin, daß unter den gegebenen Bedingungen entweder $[Cr(SCN)_{12}]^{9-}$ oder $[Cr_2(SCN)_{12}]^{6-}$ in der Lösung vorhanden ist und nicht $[Cr(SCN)_6]^{3-}$, das aus Gründen der Analogie zu den Rhodanoionen des Aluminiums, des dreiwertigen Eisens und Vanadins hätte erwartet werden müssen.

Neu ist die Existenz von Rhodanothoreat- und Rhodanocereation- ionen; beide angegebenen Formulierungen sind möglich, die richtige

¹⁾ In 1,5 n-KSCN-Lösung bestimmt.

²⁾ In 3,0 n-KSCN-Lösung bestimmt.

³⁾ In 2,0 n-KSCN-Lösung bestimmt.

Formulierung ergibt sich aus der präparativen Darstellung und Untersuchung dieser Verbindungen, sowie aus der Beziehung zwischen Hydratation und dem elektrostatischen Potential gelöster Ionen. Bei der Prüfung auf die Existenz komplexer Rhodanoionen des Lanthans und dreiwertigen Cers zeigte sich, daß unter den von uns eingehaltenen Bedingungen solche Ionen in der Lösung nicht in nachweisbaren Mengen vorhanden sind; die gefundenen Ionengewichte waren stets diejenigen der komplexen Metall-aquo-Ionen, z. B. $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 249,1$ (theoretisch 248,2).

Es schien uns noch von Interesse, die Hydratation der komplexen Rhodanoionen zu ermitteln; dies ist dadurch möglich, daß man als Gewicht des Bezugsions das des hydratisierten Thiosulfations einsetzt. Auf Grund der Angabe in der Literatur, daß Kaliumion mit 4 Molekülen Wasser und Natriumion mit 8 Molekülen Wasser hydratisiert sei, hatten wir die Hydratation des Thiosulfations zu 12 Molekülen Wasser berechnet; verschiedene Gründe sprechen aber dafür, daß die Hydratation des Thiosulfations besser als größer anzunehmen ist¹⁾; als brauchbaren unteren Grenzwert erhielten wir auf Grund verschiedener Bestimmungen und Überlegungen

$$(\text{S}_2\text{O}_3, 21 \text{H}_2\text{O})^{2-} = 490.$$

Setzt man das Gewicht 490 für das Bezugsion in

$$M_x = \frac{(\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})^2}{(\lambda_x)^2} \cdot 490$$

ein, so erhält man das Gewicht der hydratisierten Ionen, zieht man hiervon das in Tabelle 1 aufgeführte gefundene Gewicht der betreffenden Rhodano-Metallionen ab, so ergibt sich das Gewicht des an das komplexe Ion gebundenen Wassers, aus dem durch Division mit 18 die Zahl der in der Hydratationshülle vorhandenen Wassermoleküle gefunden wird. Diese Zahl ist in Tabelle 2 aufgeführt. Tabelle 2 enthält ferner die elektrostatischen Potentiale der Rhodano-Metallionen, allerdings nicht in Absolutwerten, sondern in unter sich vergleichbaren, aus den Rauminkrementen und den Ladungen berechneten Werten. Die Rauminkremente wurden der Inkremententabelle von W. BILTZ²⁾ entnommen, aus dem Gesamtraum wurden die Radien der Rhodano-Metallionen berechnet (unter der hypo-

¹⁾ Die von uns gefundene lineare Abhängigkeit der Gesamthydratation vom Potential der Metallionen bleibt dadurch natürlich bestehen; nur die Neigung der diese Gesetzmäßigkeit zeigenden Geraden wird etwas steiler.

²⁾ W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe (Leipzig 1934) S. 238.

thetischen Annahme, der Gesamtraum würde durch ein kugelförmiges Gebilde dargestellt), und aus diesen nach $V = \frac{z \cdot e}{r}$ die relativen Potentiale der komplexen Ionen ermittelt.

Tabelle 2

Rhodano-Metallion	Hydratation Zahl der gebundenen Wassermoleküle	Elektro- statische Potentiale	Rhodano-Metallion	Hydratation Zahl der gebundenen Wassermoleküle	Elektro- statische Potentiale
$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^{1-}$	43	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	73	$2,94 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Cu}(\text{SCN})_2]^{1-}$	34	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$[\text{Cr}_2(\text{SCN})_{12}]^{6-}$	143	$4,60 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$	53	$2,23 \cdot 10^{-2}$	$[\text{V}(\text{SCN})_6]^{3-}$	75	$2,94 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$	61	$2,23 \cdot 10^{-2}$	$[\text{VO}(\text{SCN})_4]^{2-}$	58	$2,20 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Al}(\text{SCN})_6]^{3-}$	70	$2,94 \cdot 10^{-2}$	$[\text{Th}(\text{SCN})_6]^{2-}$	109	$1,95 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Mn}(\text{SCN})_4]^{2-}$	52	$2,23 \cdot 10^{-2}$	$[\text{ThO}(\text{SCN})_6]^{4-}$	109	$4,06 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	55	$2,23 \cdot 10^{-2}$	$[\text{Ce}(\text{SCN})_6]^{2-}$	97	$1,97 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Ni}(\text{SCN})_4]^{2-}$	52	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$[\text{CeO}(\text{SCN})_6]^{4-}$	97	$3,86 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^{2-}$	53	$2,23 \cdot 10^{-2}$			

Man erkennt aus Tabelle 2, daß die einwertigen Rhodanoionen gleiches elektrostatisches Potential und eine praktisch ähnliche Hydratation besitzen; dasselbe gilt wieder für die zweiwertigen Rhodanoionen untereinander, deren elektrostatisches Potential $2,23 \cdot 10^{-2}$ ist und deren Hydratation sich durchschnittlich auf 55 Moleküle Wasser beläuft; alle dreiwertigen Rhodanoionen haben das elektrostatische Potential $2,94 \cdot 10^{-2}$ und binden durchschnittlich 73 Moleküle Wasser. Die Rhodanoionen des Cers und des Thoriums binden 97 bzw. 109 Moleküle Wasser, je nach der Formulierung der komplexen Ionen entspricht das elektrostatische Potential entweder den niedrigen Werten 1,97 bzw. 1,95 oder den höheren Werten 3,86 (Cer) bzw. 4,06 (Thorium). Ist unsere Annahme richtig, daß die Hydratation dem elektrostatischen Potential der Ionen proportional ist, so würden die höheren Werte für das Potential gültig sein, d. h. die Formulierungen $[\text{CeO}(\text{SCN})_6]^{4-}$ und $[\text{ThO}(\text{SCN})_6]^{4-}$ müßten auf Grund des Zusammenhangs zwischen Hydratation und Potential als die wahrscheinlicheren angenommen werden¹⁾.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Die beiden in Frage kommenden Formulierungen des komplexen Kalium-Thoriumrhodanids entsprechen folgender Zusammensetzung:

	K	Th	SCN	O
$\text{K}_2[\text{Th}(\text{SCN})_4]$:	11,87 %	35,24 %	52,89 %	—
$\text{K}_4[\text{ThO}(\text{SCN})_6]$:	20,77 %	30,83 %	46,27 %	2,13 %

Wir haben die Verbindung durch Zusammengeben der berechneten Mengen von Kaliumrhodanid und Thoriumnitrat, Extraktion und Umkristallisation mit abso-

Den Zusammenhang zwischen der Hydratation der komplexen Rhodanoionen und dem relativen elektrostatischen Potential dieser Ionen zeigt am besten Fig. 1.

Setzt man in die — in der vorausgehenden Arbeit angegebene — Gleichung $V = \frac{z \cdot e}{r} = 0,11 \cdot H + 2,18$ die Hydratationszahlen H ein, so lassen sich die Wirkungsradien der komplexen Rhodano-Metallionen errechnen:

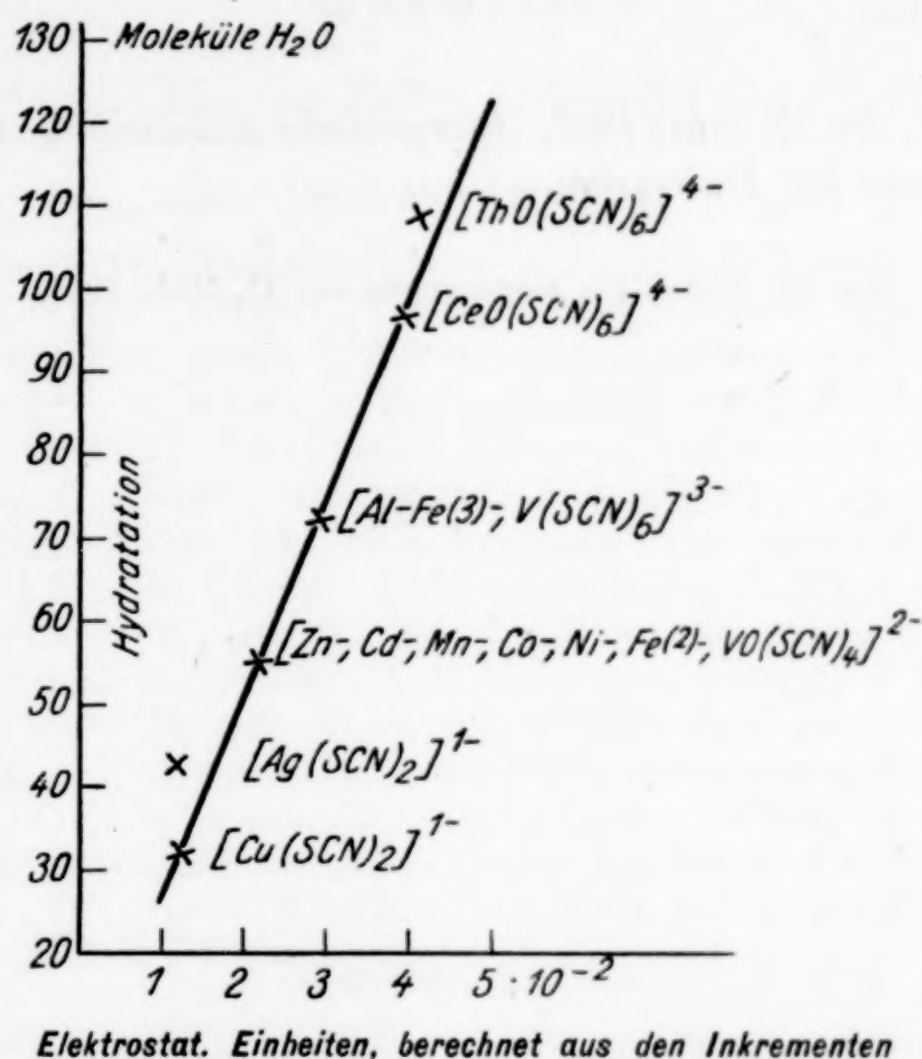


Fig. 1. Zusammenhang zwischen Hydratation und elektrostatischem Potential der komplexen Rhodano-Metallionen

[Ag(SCN)₂]¹⁻: 0,69 Å, [Cu(SCN)₂]¹⁻: 0,80 Å, [Zn(SCN)₄]²⁻: 1,19 Å,
 [Cd(SCN)₄]²⁻: 1,08 Å, [Al(SCN)₆]³⁻: 1,45 Å, [Mn(SCN)₄]²⁻: 1,21 Å,
 [Co(SCN)₄]²⁻: 1,16 Å, [Ni(SCN)₄]²⁻: 1,20 Å, [Fe(SCN)₄]²⁻: 1,19 Å,
 [Fe(SCN)₆]³⁻: 1,41 Å, [V(SCN)₆]³⁻: 1,37 Å, [VO(SCN)₄]²⁻: 1,11 Å,
 [ThO(SCN)₆]⁴⁻: 1,35 Å, [CeO(SCN)₆]⁴⁻: 1,49 Å.

lutem Äthylalkohol kristallisiert dargestellt. Die farblose Substanz entsprach auf Grund der Analyse der Zusammensetzung: K 19,77 %, Th 29,95 %, SCN 47,05 %. Es handelt sich also tatsächlich um die Verbindung K₄[ThO(SCN)₆], auf die wir schon durch die Beziehung zwischen Hydratation und elektrostatischem Potential hingewiesen wurden.

Die Wirkungsradien der komplexen Ionen werden also sehr klein gefunden. Dies ist aber nicht überraschend, da bei der Bildung von Verbindungen Volumkontraktionen auftreten. Daß trotz dieser Kontraktion der lineare Zusammenhang zwischen Hydratation und elektrostatischem Ionenpotential bestehen bleibt, und daß die Hydratation der gleichartig gebauten Ionen, also der Ionen mit den Koordinationszahlen 4 oder 6 jeweils gleich ist, dürfte ein Beweis sein für eine Gesetzmäßigkeit hinsichtlich des Grades der Kontraktion der Komponenten.

Jena, den 10. März 1935. *Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1935.